

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/073282 A1

(51) 国際特許分類: C08G 81/02, 65/26, 77/04, 18/62

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000701

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-022930 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP  
特願2004-170473 2004 年 6 月 8 日 (08.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 直 (NAGAI, Naoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 三塚 雅彦 (MITSUZUKA, Masahiko) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中井 一宙 (NAKAI, Kazuoki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 磯川 素朗 (ISOKAWA, Motoaki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中塚 史朗 (NAKATSUKA, Shiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 種市 大樹 (TANEICHI, Daiki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ

浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 本間 史朗 (HONMA, Shirou) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鳴瀧 智充 (NARUTAKI, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

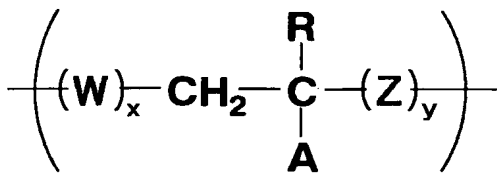
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL POLYMERS AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 新規な重合体及びその用途



(1)

(57) Abstract: The invention relates to polymers having polyolefin segments as the side chain and uses of thereof. The polymers have structural units represented by the general formula (1) (wherein A is an olefin polymer having a weight-average molecular weight of 400 to 500,000; R is H, alkyl, or aralkyl; W and Z are each O, NH, or S; and x and y are each 0 or 1 with

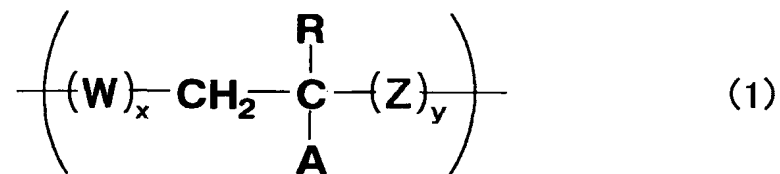
the proviso that at least either of x and y is 1). It is preferable that the polymers comprise, as the repeating unit, structural units represented by the general formula (1) wherein W is O; x is 1; and y is 0 and further contain polysiloxane blocks. The polymers of the invention are useful as antistatic agent, cosmetic additive, release agent for toner, pigment dispersant, lubricant for vinyl chloride resin, coating material, adhesive, and so on.

[続葉有]



## (57) 要約:

本発明は、側鎖にポリオレフィンセグメントを有する重合体及びその用途に関する。本発明の重合体は下記式（１）の構造単位を有する。



（Ａは重量平均分子量が４００～５０万のオレフィンの重合体、ＲはＨ、アルキル基またはアラルキル基、ＷおよびＺは、Ｏ、ＮＨ又はＳ、ｘおよびｙは０または１で、少なくとも一方は１である。）

好適には、Ｗ＝Ｏ、ｘ＝１、ｙ＝０の単位を繰り返し単位とする重合体であり、さらに、ポリシロキサンプロックを含むものである。

本発明の重合体は帯電防止剤、化粧品添加剤、トナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤、塗料、接着剤等に利用できる。

## 明 細 書

### 新規な重合体及びその用途

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ポリオレフィンを側鎖に有する新規な重合体およびその用途に関する。さらに詳しくは、重量平均分子量が400～500, 000のポリオレフィンを側鎖に有する新規な重合体およびその用途に関する。

#### 背景技術

- [0002] エチレン系重合体あるいは $\alpha$ -オレフィン重合体は、分子構造が非極性であり、他物質との親和性に乏しいため各種の官能基を導入することが試みられており、例えば、末端に官能基を導入した以下の重合体が報告されている。
- (1) 片末端に二重結合を含有する液状エチレン系重合体または液状 $\alpha$ -オレフィン重合体の末端にマレイン酸等の炭素数3～10の不飽和カルボン酸類を結合した重合体(例えば特公平7-78098号公報)、末端をエポキシ化変性した重合体(例えば特公平7-91338号公報)、末端をヒドロキシル化変性した重合体(例えば特公平7-103181号公報)、
  - (2) 片末端に二重結合を含有するシンジオタクティックな $\alpha$ -オレフィン重合体の末端をエポキシ化、ヒドロキシル化あるいはスルホン化変性した重合体(例えばUSP5, 252, 677号)、
  - (3) 片末端に二重結合を含有するエチレン系重合体の末端をヒドロキシル化、エポキシ化、マレイン化、スルホン化、シリル化、ハロゲン化変性した重合体(例えば特開2001-2731号公報および特開2003-73412号公報)、
  - (4) 低分子量ポリエチレンの酸化により得られる片末端ヒドロキシル重合体から誘導される末端ハロゲン重合体、末端カルボキシル重合体、末端アミノ重合体等(例えば特開平1-217007号公報)。
- [0003] これらの報告例の内、(1)から(3)の重合体群は、片末端に二重結合を含有する重合体の変性により得られる重合体であり、種々の用途に用いられているが、変性方法が限られていること、変性方法によっては官能基含有率が低いことなどから使用でき

る用途の範囲が限られていた。

[0004] 前記(4)の重合体群は、低分子量ポリエチレンの片末端ヒドロキシル化体の変性によって得られる重合体群であり、例えば、平均炭素数50までのポリエチレン末端を80～85%変性した第一級アルコールであるユニリン(Unilin、登録商標)等の化学変性により製造されるものが知られている。しかし、原料であるユニリンの分子量が比較的低分子量に限られていること、重合体がポリエチレンに限られていること等から使用範囲が限定されていた。

[0005] また、導入した官能基によって重合可能なポリマーまたはオリゴマーをマクロモノマーと総称し、他のモノマーと共重合することにより、高機能を有する制御された櫛形ポリマー等の重合体を得ることができることが知られている。ポリオレフィン系マクロモノマーを成分とする重合体としては、多くの例が知られているが重合性の不飽和基を有するポリオレフィン系マクロモノマーは極性基の量が少なく、ポリオレフィンの改質と言う面では利用し難い。他の重合性の官能基を有するものとしては、末端に水酸基を有するもの(特開平9-3173号公報)、ポリオレフィンの鎖の中にエポキシ基を有するもの(特開平4-55403号公報)が知られているが、前者はさらにテトラカルボン酸と反応することで重合可能とするため、このマクロモノマーを用いて得られる重合体は構造が限定されたものである。後者は、1つのポリオレフィン鎖に統計的に分布を有する複数のアルキレンオキサイドが存在するので、アルキレンオキサイドの反応に際して架橋が起こるなどの問題が発生するため、マクロモノマーとして有効に活用して制御されたポリオレフィン骨格と極性基からなる骨格を有する構造の重合体を得ることは困難であった。

[0006] 特許文献1:特公平7-78098号公報  
特許文献2:特公平7-91338号公報  
特許文献3:特公平7-103181号公報  
特許文献4:USP5, 252, 677号  
特許文献5:特開2001-2731号公報  
特許文献6:特開2003-73412号公報  
特許文献7:特開平1-217007号公報

特許文献8:特開平9-3173号公報

特許文献9:特開平4-55403号公報

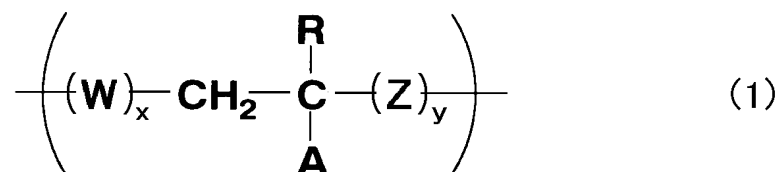
## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、ポリオレフィンセグメントを保有ししかも制御された構造の新規な重合体を提供することであり、そして、このような制御された構造の重合体を種々の用途に適用することを開示するものである。
- [0008] 本発明は、前記新規な重合体として側鎖にポリオレフィンを有しかつ主鎖に酸素原子を有する構造単位を含む、新規な重合体を提供するものであり、さらに、用途として、この重合体を含む新規な材料を提供するものである。
- [0009] 本発明は、前記新規な重合体として重合体末端の位置にシロキサン骨格を有する新規なポリオレフィン含有ポリシロキサンおよびその製造方法を提供するものであり、さらに、用途として、ポリオレフィン含有ポリシロキサンを含む化粧料を提供するものである。
- [0010] 本発明は、前記新規な重合体として重合体末端の隣接する二つの炭素原子の位置に特定の官能基を有する新規な重合体を提供するものであり、さらに、この重合体を含む新規な材料を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

- [0011] 本発明によれば、少なくとも下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリオレフィンセグメントを保有した新規な重合体を提供される。
- [0012] [化1]

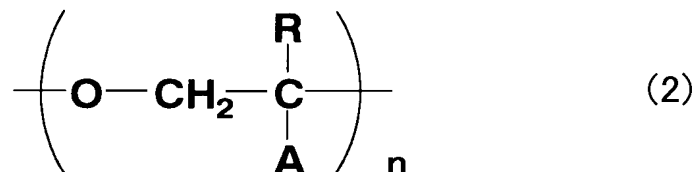


- [0013] (式中、Aは、炭素数2〜20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400〜500,000のものを表し、Rは水素原子、または炭素数1〜18のアルキル基あるいは

アラルキル基を表し、WおよびZは、それぞれ独立に、酸素原子、NH基、硫黄原子を表し、xおよびyは0または1を表し、少なくとも一方は1である。）

前記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体の好適な例は、下記一般式(2)で表される構造単位を有する重合体(重合体(I))である。

[0014] [化2]

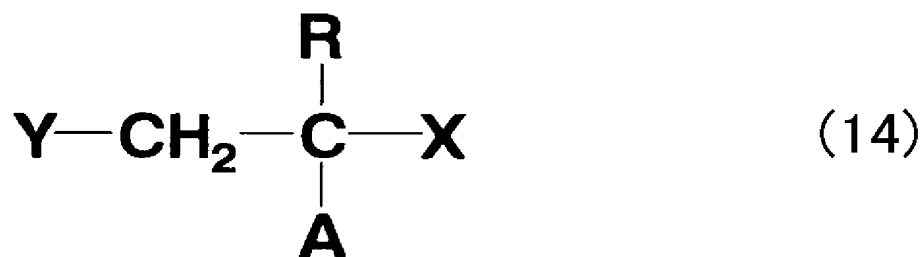


[0015] (式中、AおよびRは、式(1)で定義したとおりであり、nは1以上の整数を表す。)

また、前記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体の好適な例は、前記一般式(2)で表される構造単位を含むポリシロキサン化合物(重合体(II))である。

[0016] さらに、前記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体の好適な例は、下記一般式(14)で表される重合体(重合体(III))である。

[0017] [化3]



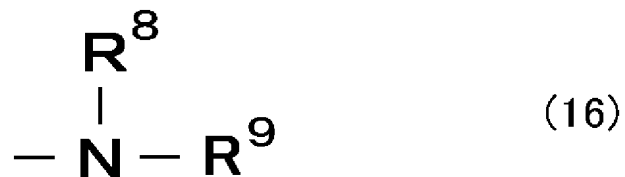
[0018] (式中、AおよびRは、前記一般式(1)で定義したとおりであり、X、Yは、一方が水酸基、ポリアルキレングリコール基またはアシルオキシ基を表し、他方は下記一般式(15)、一般式(16)および一般式(17)のいずれかで示される基、シアノ基、カルボキシル基、エステル基またはアミド基を表し、XとYは互いに結合して5員環を形成していてもよい。)

[0019] [化4]



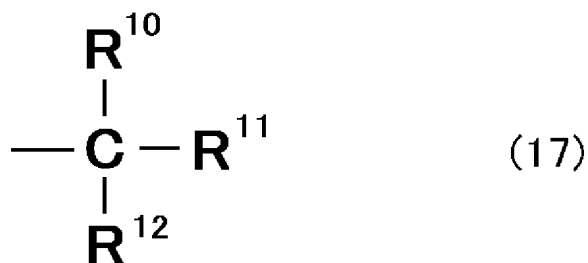
[0020] (式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^7$ は水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す。)

[0021] [化5]



[0022] (式中、 $R^8$ ,  $R^9$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す。)

[0023] [化6]



[0024] (式中、 $R^{10}$ 〜 $R^{12}$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基を表す。)

本発明により提供される新規な重合体の例は、後述する本発明の説明から具体的に明らかになる。

[0025] 本発明により提供される新規な重合体は、重合体自身として、また他の物質との組

成物として、特異的な性質を発揮する。そして、その性質に応じて好適な用途が提供されるため、極めて有用な重合体である。それらの用途もまた後記する説明から明らかとなる。

### 発明の効果

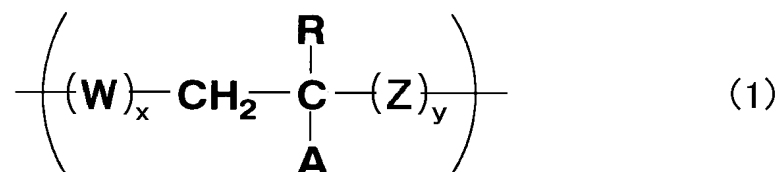
- [0026] 本発明により、ポリオレフィンセグメントを保有する様々な新規な重合体を提供することができる。
- [0027] 本発明の重合体のもととなるポリオレフィン系マクロモノマーは、高価なモノマー原料を使用しないため経済性の面においても有利である。
- [0028] また、本発明により、側鎖にポリオレフィンを有しかつ主鎖に酸素原子を有する構造単位を含む、新規な重合体を提供することができ、さらに、用途として、この重合体を含む新規な材料である、帯電防止剤、接着剤、塗装用組成物、成形物品等を提供することができる。
- [0029] また、本発明により提供されるポリオレフィン含有ポリシロキサンは、例えば従来の材料より化粧もち、油成分へ相溶性を向上させ、化粧料としての使用感に優れているので、特にメイクアップ化粧料添加剤として有用である。
- [0030] さらに、本発明により、重合体末端の隣接する二つの位置に特定の官能基を有する新規な重合体を提供することができる。この重合体も高価なモノマー原料を使用しないため経済性の面においても有利である。
- [0031] 上記の重合体により、トナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤、エマルション組成物等に適した材料を提供できる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0032] 以下、本発明の実施形態について説明する。
- [0033] 本発明の重合体は、少なくとも下記一般式(1)で表される構造単位を有するものである。



[0034] [化7]



[0035] (式中、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400～500,000のものを表し、Rは水素原子、または炭素数1～18のアルキル基あるいはアラルキル基を表し、WおよびZは、それぞれ独立に、酸素原子、NH基、硫黄原子を表し、xおよびyは0または1を表し、少なくとも一方は1である。)

炭素数2～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、重合体としては、これらのオレフィンの単独又は共重合体あるいは、特性を損なわない範囲で他の重合性の不飽和化合物と共重合したものであっても良い。これらの中でも特にエチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましい。

[0036] 一般式(1)において、Aで表される基としては、エチレン単独、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合、または炭素数が3～20の $\alpha$ -オレフィン単独の重合により形成される基であることが好ましい。

[0037] Aで表される基の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)により測定した重量平均分子量(Mw)は、400～500,000であり、好ましくは800～200,000であり、更に好ましくは1,000～100,000である。ここで重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算の値である。

[0038] 一般式(1)においてAで表される基の、GPCにより測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比、すなわち分子量分布(Mw/Mn)は、特に制限はなく、1.0～数十のものがあるが、物性の均一性などの点で4.0以下のもの、特に3.0以下のものが好ましいことがある。

[0039] Aで表される基の重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)は、例えば、ミリポア社製GPC-150を用い以下の条件の下で測定できる。

分離カラム: TSK GNH HT(カラムサイズ: 直径7.5mm, 長さ: 300mm)

カラム温度: 140℃

移動相: オルトジクロロベンゼン (和光純薬社製)

酸化防止剤: ブチルヒドロキシトルエン (武田薬品工業社製) 0.025質量%

移動速度: 1.0ml/分

試料濃度: 0.1質量%

試料注入量: 500マイクロリットル

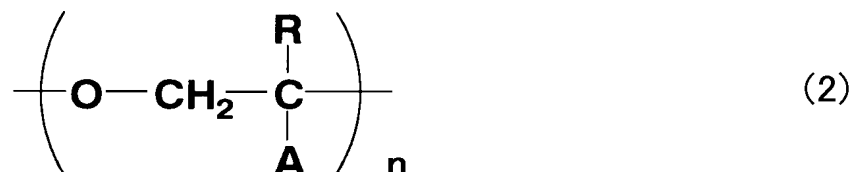
検出器: 示差屈折計。

[0040] Rとしては、Aを構成するオレフィンの2重結合に結合した置換基である水素または炭素数1～18の炭化水素基であり、水素、メチル基、エチル基、プロピル基などである。

[0041] 重合体(I)

上記一般式(1)で表される構造単位を含有する重合体の中で、好ましい重合体の一つは下記一般式(2)で表される構造単位を含有する重合体(以下重合体(I)という)である。

[0042] [化8]



[0043] (式中、AおよびRは、式(1)で定義したとおりであり、nは1以上の整数を表す。)

本発明の重合体(I)中、一般式(2)で表される構造単位の含有量は、(2)で表わされる構造単位を含有する限り制限はなく重合体の用途により好ましい範囲は異なる。重合体が帯電防止剤として用いられる場合には1～99モル%とするのが一般的である。

[0044] また重合体が両末端に水酸基を有する重合体である場合も同様である。

[0045] 本発明の重合体(I)の好ましい態様は、上記一般式(2)を有する重合体であって、その両末端が水酸基である重合体(重合体I-a)である。

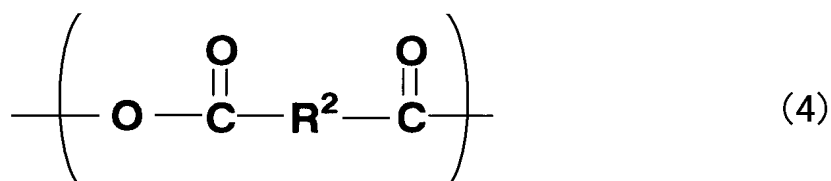
[0046] 本発明の重合体(I)は、水酸基あるいはエポキシ基と反応する化合物と反応するこ

とで製造できる一般式(2)の構造単位を有するものである。例えば、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、アミド結合、カーボネート結合を有する重合体である。さらにはシロキサンと反応したブロック共重合体などが具体的に例示される。

[0047] このような重合体は、後述の、一方の末端に不飽和基を有するポリオレフィンのエポキシ化したエポキシ化合物を開環重合あるいは共重合することで得ることができる。開始剤として水またはジオール類を使用すれば両末端が水酸基である重合体とすることができる。

[0048] 重合体(I)が、上記一般式(2)で表される構造単位と、下記一般式(4)で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体(I-b)である場合の態様について説明する。上記繰り返し単位は、(2)と(4)の繰り返し単位であり、繰り返しの態様はブロック、交互およびランダム等のような形式でもよい。

[0049] [化9]

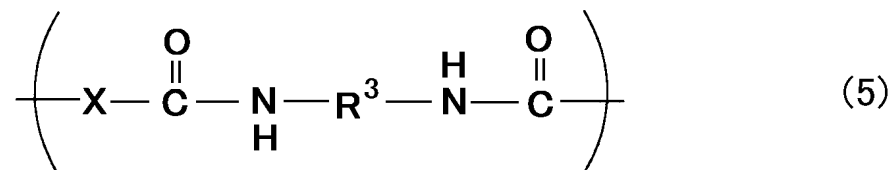


[0050] (式中、 $\text{R}^2$ はヘテロ原子を有してもよい炭素数1〜20の2価の炭化水素基を表す。)  
一般式(4)中、 $\text{R}^2$ の炭化水素基としては、特に制限はないが、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基などのアリーレン基およびこれらの水素の一部が炭化水素基あるいはヘテロ原子あるいはヘテロ原子で置換された炭化水素基で置換されたものが例示でき、重合体は、対応する構造の市販のジカルボン酸をモノマー単位として一般式(2)の構造単位を有するジオールと縮合させることなどで製造することができる。その際他の重合成分例えば、ヒドロキシカルボン酸あるいは他のジオールあるいは、異なる構造のジカルボン酸などを共重合することもできる。

[0051] 重合体(I)の重量平均分子量としては特に制限はなく、用途によってその好ましい範囲は異なるが、一般的には1,000〜1,000,000、成形材料として利用する場合であれば10,000〜500,000程度とするのが一般的である。

[0052] 本発明の重合体における別の態様は、上記一般式(2)で表される構造単位を有し、かつ下記一般式(5)で表される構造単位を繰返し単位として有する重合体(I-c)である。上記繰返し単位は、(2)と(5)の繰返し単位であり、繰返しの態様はブロック、交互およびランダム等どのような形式でもよい。

[0053] [化10]



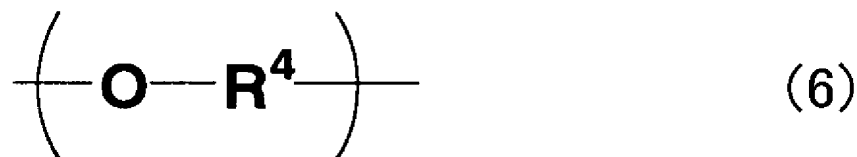
[0054] (式中、Xは酸素原子またはNH基を表し、 $\text{R}^3$ はヘテロ原子を含有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。)

一般式(5)中、 $\text{R}^3$ の炭化水素基としては、前述した一般式(4)中の $\text{R}^2$ の炭化水素基と同様のものを例示することができ、重合体は、市販のジイソシアネートをモノマー単位として一般式(2)の構造単位を有するジオールと縮合させることなどにより製造することができる。その際他の重合成分例えば、他のジオールあるいは、異なる構造のジイソシアネートなどを共重合することもできる。

[0055] 重合体の重量平均分子量としては特に制限はなく用途によってその好ましい範囲は異なるが一般的には1,000～1,000,000、成形材料として利用する場合であれば10,000～500,000程度とするのが一般的である。

[0056] 本発明の重合体における別の態様は、上記一般式(2)で表される構造単位と下記一般式(6)で表わされる構造単位を繰返し単位として有する重合体(I-d)である。

[0057] [化11]



[0058] (式中、 $\text{R}^4$ はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。)

一般式(6)中、 $R^4$ の炭化水素基としては、特に制限はないが、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基などのアルキレン基、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ビフェニレン基などのアリーレン基およびこれらの水素の一部が炭化水素基あるいはヘテロ原子あるいはヘテロ原子で置換された炭化水素基で置換されたものが例示でき、好ましいのは市販のエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドを重合することで形成されるエチレン基、プロピレン基およびホルムアルデヒドの重合体であるメチレン基であり、後述の一方の末端に不飽和基を有するポリオレフィンをエポキシ化したエポキシ化合物とアルキレンオキサイドを開環重合することで製造でき、同時に共重合してランダム共重合した構造あるいは、逐次的に重合したブロック共重合した構造のものであってもよい。

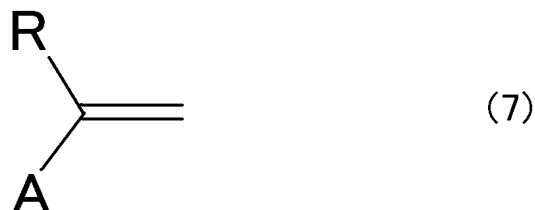
[0059] 発明の趣旨から明らかなように両者を含有する限り比率はどのような比率であつてもよい。

[0060] 全体の重量平均分子量としても制限はないが、一般的には1,000～1,000,000、相溶化剤、帯電防止剤などの用途とするには、1,000～100,000程度の重量平均分子量とするのが一般的である。

[0061] 本発明の重合体(I)は、次の方法によって製造することができる。

最初に、目的とする重合体中、一般式(2)で示される構造に対応するモノマーとして、下記一般式(7)で示される、片方の末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造する。

[0062] [化12]



[0063] (式中、AおよびRは、式(2)と同じであり、Aは、炭素数2～20のオレフィンの重合体であつて重量平均分子量が400～500,000のものを、Rは水素原子、または炭素

数1〜18のアルキル基あるいはアラルキル基を表す。)

[0064] このポリオレフィン、以下の方法によって製造することができる。

(1) 特開2000-239312号公報、特開2001-2731号公報、特開2003-73412号公報などに示されているようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を重合触媒として用いる重合方法。

(2) チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒を用いる重合方法。

(3) バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いる重合方法。

(4) ジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)とからなるメタロセン型触媒を用いる重合方法。

[0065] 上記(1)〜(4)の方法の中でも、特に(1)の方法によれば、上記ポリオレフィンを収率よく製造することができる。(1)の方法では、上記サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物の存在下で、前述したオレフィンを重合または共重合することで上記片方の末端に二重結合を有するポリオレフィンを製造することができる。

(1)の方法によるオレフィンの重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれによっても実施できる。詳細な条件などは既に公知であり上記特許文献を参照することで製造することができる。

[0066] 本発明の低分子量エチレン系重合体中の、 $^1\text{H-NMR}$  で測定されたビニルまたはビニリデン型の二重結合の割合(以下の説明では、この割合を「片末端ビニル基含有率」と呼称する)は、全片末端の50%以上であり、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。 $^1\text{H-NMR}$ による測定は、測定サンプル管中で重合体を、ロック溶媒と溶媒を兼ねた重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンに完全に溶解させた後、120°Cにおいて測定した。ケミカルシフトは、重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンのピークを5.92ppmとして、他のピークのケミカルシフト値を決定した。

[0067] エチレンのみからなる低分子量重合体中の片末端ビニル基含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ によって決定される。該重合体の各水素のピークは、末端の飽和メチル基に基づく3プロトン分のピーク(A)が0.65〜0.85ppm、ビニル基に基づく3プロトン分のピーク

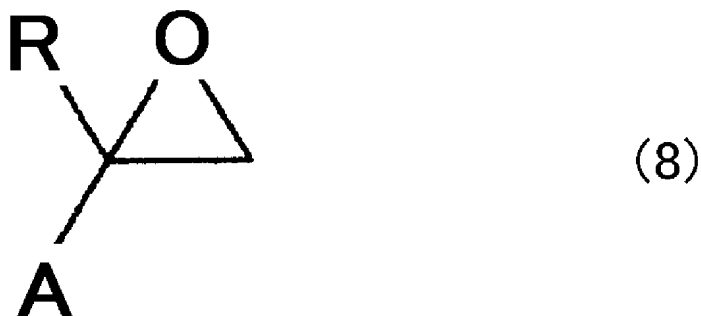
(B)が4.70～5.00ppmと5.50～5.80ppmに観測される。各ピーク(A)および(B)のピーク面積を各々 $S_A$ および $S_B$ とすれば、二重結合含有率(U%)は、下記式にて算出される。

$$U(\%) = S_B \times 200 / (S_A + S_B)$$

[0068] (1)の方法によって得られるポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、重合温度を変化させるか、または使用する触媒の種類を変えることによって調節することができる。

[0069] 次に、上記ポリオレフィンをエポキシ化して、すなわち上記ポリオレフィンの末端の二重結合を酸化して、下記一般式(8)で示される末端にエポキシ基を含有する重合体を得る。

[0070] [化13]



[0071] (式中、AおよびRは、式(7)で定義した基と同じである。)

Aで表される基の重量平均分子量は該末端エポキシ基含有重合体の重量平均分子量から、エポキシ基の分子量42とRで表される基の分子量を差し引いた値として求めることができる。

[0072] ポリオレフィンをエポキシ化する方法は特に限定されるものではないが、以下の方法を例示することができる。

- (1) 過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化。
- (2) チタノシリケートおよび過酸化水素による酸化。
- (3) メチルトリオキソレニウム等のレニウム酸化物触媒と過酸化水素による酸化。
- (4) マンガンポルフィリンまたは鉄ポルフィリン等のポルフィリン錯体触媒と過酸化水

素または次亜塩素酸塩による酸化。

(5) マンガンSalen等のSalen錯体と過酸化水素または次亜塩素酸塩による酸化。

(6) マンガン-トリアザシクロノナン(TACN)錯体等のTACN錯体と過酸化水素による酸化。

(7) タングステン化合物などのVI族遷移金属触媒と相間移動触媒存在下、過酸化水素による酸化。

[0073] 上記(1)～(7)の方法の中でも、活性面で特に(1)および(7)の方法が好ましい。

[0074] 末端エポキシ基含有重合体の全片末端中のエポキシ含有率は $^1\text{H-NMR}$ によって決定される。例えば、エチレンのみからなる片末端二重結合含有重合体をエポキシ化して得られた末端エポキシ基含有重合体の場合、飽和末端におけるメチル基の3プロトン分のピーク(C)が0.65～0.90ppm、エポキシ基付け根の3プロトン分のピーク(D)が1プロトンずつ2.30～2.40ppm、2.60～2.70ppm、2.80～2.90ppmに観測される。エポキシ変性が十分でない場合は、末端二重結合の3プロトン分のピーク(E)が4.70～5.00ppmに2プロトン、5.50～5.80ppmに1プロトン観測される。各ピーク(C)、(D)および(E)のピーク面積を各々 $S_C$ 、 $S_D$ および $S_E$ とすれば、エポキシ基含有率( $E_p(\%)$ )は下記式にて算出される。

$$E_p(\%) = S_D \times 200 / (S_C + S_D + S_E)$$

[0075] また、例えばMw400～600程度の低分子量の末端エポキシ基含有重合体はVIK OLOX(登録商標、Arkema社製)を用いることができる。

[0076] 上記の方法で得られた末端エポキシ基含有重合体を開環重合し一般式(1)の構造単位を有する重合体を製造することができる。触媒、重合条件などについては、公知のアルキレンオキサイドの開環重合方法を利用することができ、例えば、大津隆行著、「改訂高分子合成の化学」, 株式会社化学同人, 1971年1月, p. 172-180には、種々の単量体を重合してポリオールを得る例が開示されている。開環重合に用いられる触媒としては、上記文献に開示されたように、カチオン重合向けに $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ のようなルイス酸、アニオン重合向けにアルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、アミン類、フォスファゼン触媒、配位アニオン重合向けにアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、アルコキシドあるいは、Al、Zn、Feなどのアルコキシドを



用いることができる。ここで、ホスファゼン触媒としては、例えば、特開平10-77289号公報に開示された化合物、具体的には市販のテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)フォスホラニリデンアミノ]フォスフォニウムクロリドのアニオンをアルカリ金属のアルコキシドを用いてアルコキシアニオンとしたものなどが利用できる。

[0077] 上記触媒存在下、開始剤として水、アミン類、ジオール類、ポリオール類等の活性水素化合物を使用して、末端エポキシ基含有重合体のみを開環重合させることにより末端エポキシ基含有重合体のホモ重合体を得られ、末端エポキシ基含有重合体と他のアルキレンオキシドを開環重合させることにより共重合体を得ることができる。

[0078] 反応溶媒としては、末端エポキシ基含有重合体、アルキレンオキサイドに対して不活性なものが使用でき、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

[0079] 触媒の使用量はホスファゼン触媒以外については原料の末端エポキシ基含有重合体の1モルに対して、0.05〜5モルが好ましく、より好ましくは0.1〜3モルの範囲である。ホスファゼン触媒の使用量は、重合速度、経済性等の点から、末端エポキシ基含有重合体の1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ 〜 $5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-4}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ モルである。

[0080] 反応温度は通常25〜150℃、好ましくは50〜110℃とし、反応時間は使用する触媒の量、反応温度、オレフィン類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分〜50時間である。

[0081] 開始剤として水またはジオール類を用いることにより、両末端に水酸基を有する重合体(I-a)を得ることができる。また、予めアルキレンオキサイドを重合して得た特定の分子量のポリエーテルポリオールを開始剤として用いると所定の分子量の親水性単位を導入することが可能になり所望の物性を有する、両末端に水酸基を有するブロック共重合体の製造が容易となる。

[0082] ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等を挙げることができ中でもポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが望ましい。

- [0083] 上記一般式(2)で表される構造単位を有し、かつ上記一般式(4)で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体(I-b)は、下記の方法により製造することができる。
- (1) 上記一般式(3)で示される両末端に水酸基を有する重合体と一般式(4)に対応するジカルボン酸との反応。
- (2) 末端エポキシ基含有重合体と一般式(4)に対応するジカルボン酸との反応。
- (3) 一般式(4)に対応するジカルボン酸とジオール類の縮合反応により得られるポリエステルポリオールと末端エポキシ基含有重合体との反応。
- [0084] ここで、(1)、(2)において一般的なジオール類を共存させても良い。
- [0085] ジカルボン酸としては上述のとおりであり、より具体的にはシュウ酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など市販の種々のジカルボン酸をそのまま利用することもできる。
- [0086] ジオール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族ジオール類、ビフェノール、ビスフェノールA等の芳香族ジオール類を挙げることができる。また、場合によっては3官能の水酸基を有するグリセリン等も使用可能である。これ等のジオール類は、単独で或いは2種以上を混合して得られる。
- [0087] アルコールとカルボン酸からエステル結合を形成する方法については周知であり、脱水触媒の存在下水を除去する方法、カルボン酸を無水物化あるいは酸クロリド化した後、アミンなどのアルカリの存在下に反応する方法など特に制限はない。またエポキシドとカルボン酸を直接反応する方法についてもカルボン酸のアルカリ金属塩などの存在下に反応するなどの公知の方法が開示できる。
- [0088] 上記一般式(2)で表される構造単位を有し、かつ一般式(5)で表される構造単位を繰り返し単位として有する重合体(I-c)は、下記の方法により製造することができる。
- (1) 上記末端エポキシ基含有重合体と、一般式(5)に対応するジイソシアネートとの反応。
- (2) 上記重合体(3)と、一般式(5)に対応するジイソシアネートとの反応。
- (3) 上記重合体(I-b)と、一般式(5)に対応するジイソシアネートとの反応。
- [0089] 重合体(I-c)の製造に使用することのできるジイソシアネートとしては、例えば、松

平信孝ら編,「ポリウレタン」, 槇書店, 1964年, p. 13-18に開示されているもののうち、炭素数3〜23のものを使用することができる。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンレンジイソシアネート、ジフェニルメタンレンジイソシアネート等を使用することができるが、それぞれ単独で使用されたり、複数併用されたりする。

[0090] さらに少量のモノイソシアネートまたはトリイソシアネート等のポリイソシアネートを併用することも可能である。

[0091] 両者の反応方法についても上記文献に開示されているように多くの方法が公知であり、錫の塩、アミンなどの触媒の存在下に加熱するなどの公知の方法が採用できる。

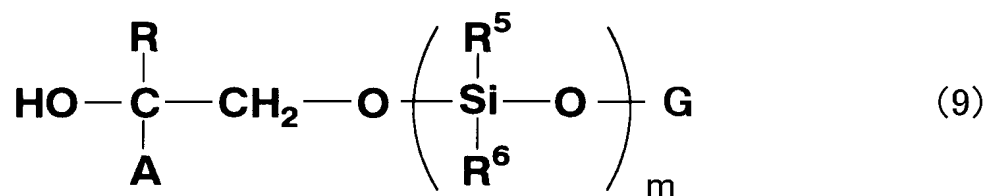
[0092] 上記一般式(2)で表される構造単位と一般式(6)で表わされる構造単位を繰返し単位として有する重合体(I-d)は、上述のように種々の方法で製造できるが、対応するエポキシドと上記末端エポキシ基含有重合体の重合方法と同様の方法で重合するのが一般的である。

[0093] 重合体(II)

上記一般式(1)で表される構造単位を含有する重合体の中で、好ましい重合体の他の一つは一般式(2)で表される構造単位を含有する重合体を含むポリシロキサン(以下重合体(II)という)である。

[0094] 本発明の重合体(II)の好ましい例として、下記一般式(9)で表されるポリシロキサン化合物を挙げることができる。

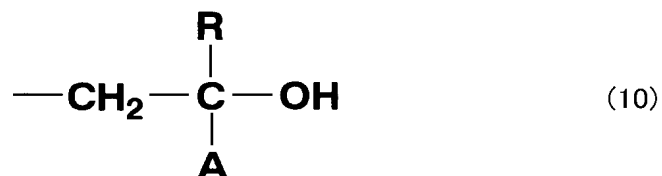
[0095] [化14]



[0096] (式(9)中、AおよびRは前記一般式(1)で定義したとおりであり、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基を表し、nは1〜3,000の数を表す。

[0097] Gは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルカリ金属または下記一般式(10)で表される基を表す。

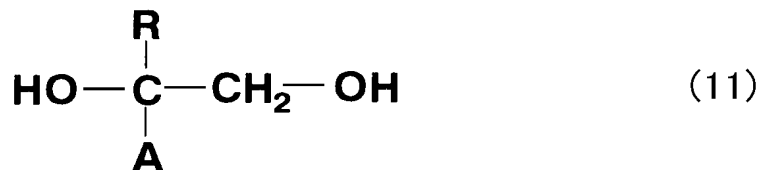
[0098] [化15]



[0099] (式中、AおよびRは上記一般式(1)で定義したとおりである。)

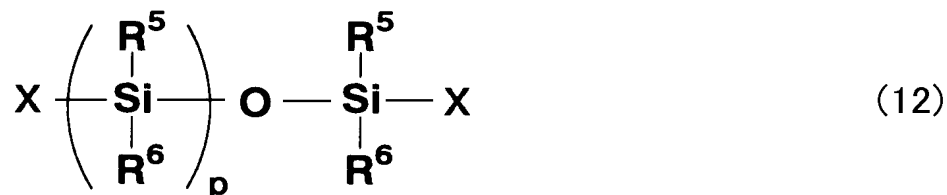
本発明のポリオレフィン含有ポリシロキサンは、上記一般式(8)で示される末端エポキシ基含有重合体、または下記一般式(11)で表される $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体を、酸または塩基性触媒存在下、下記一般式(12)で表される鎖状ポリシロキサン、または下記一般式(13)で表される環状ポリシロキサンを反応させることにより製造することができる。

[0100] [化16]

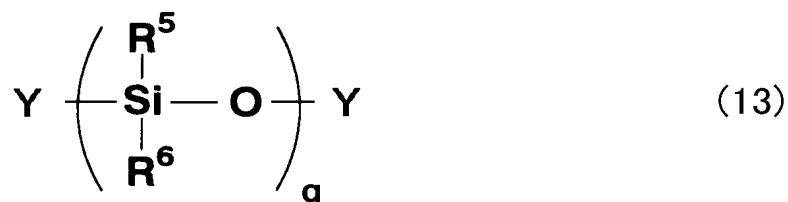


[0101] (式中、A、Rは一般式(1)で定義した通り)

[0102] [化17]



[0103] [化18]



[0104] (一般式(12)および(13)中、 $R^5$ および $R^6$ は一般式(9)で定義したとおり。一般式(12)中、Xはヒドロキシ基、炭素数1〜5のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、pは0〜3000の数を表す。また一般式(13)中、Yは環状に直結していることを表わし、qは1〜50の整数を表す。)

[0105] 一般式(11)で示される $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体は末端エポキシ基含有重合体と水を反応させることにより得ることができる。

[0106] また、一般式(9)、(12)および(13)中、 $R^5$ および $R^6$ の炭素数1〜10のアルキル基、シクロアルキル基およびアルケニル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、 $R^5$ および $R^6$ の炭素数1〜10のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。この中でも特に、メチル基およびフェニル基が好ましい。

[0107] 一般式(9)中、Gの炭素数1〜5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。また、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。

[0108] 一般式(12)中のXの炭素数1〜5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。また、Xのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0109] <ポリオレフィン含有ポリシロキサンの製造方法>

原料となる末端エポキシ基含有重合体、または $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体に、酸または塩基触媒存在下、前記一般式(12)または(13)で表されるシロキサンと反応させることでポリオレフィン含有ポリシロキサンを得ることができる。

[0110] 酸触媒としては例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、アンバーリスト-15(登録商標)等の固体酸類、三フッ化ホウ素エーテ

ル錯体、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛等のルイス酸を挙げることができる。

[0111] 塩基触媒としては例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等の有機アミン類、アンバーリスト-21(登録商標)、アンバーリスト-93(登録商標)等の弱塩基性イオン交換樹脂等が挙げられる。

[0112] 酸または塩基触媒の使用量は、末端エポキシ基含有重合体、または $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体に対して、0.001〜10質量倍が好ましく、より好ましくは0.01〜5質量倍、最も好ましくは0.05〜2質量倍である。これらの酸または塩基触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いても構わない。

[0113] 反応溶媒としては、原料の末端エポキシ基含有重合体または $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体に対して不活性なものが使用でき、例えばn-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロルエタン、トリクロルエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。原料の末端エポキシ基含有重合体はその溶媒に対して不溶でない限り、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量は原料の溶解性によるが、原料の末端エポキシ基含有重合体に対し0.8〜100質量倍が好ましく、より好ましくは1〜50質量倍、更に好ましくは2〜20質量倍である。

[0114] 一般式(12)の鎖状ポリシロキサンとしては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトライソプロピルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジクロロジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1,5-ジクロロヘキサメチルトリシロキサン、オクタメチルテトラシロキサン、1,7-ジクロロオクタメチルテトラシロキサン、1,3-ジクロロ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジクロロ-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジフェニ

ルテトラメトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルジエトキシシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラメチルジシロキサン、1, 7-ジメトキシオクタメチルテトラシロキサン、1, 9-ジクロロデカメチルペンタシロキサン、1, 3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジアセトキシテトラメチルジシロキサン、ビス(トリメチルシロキシ)ジクロロシラン、テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

[0115] 一般式(13)の環状のポリシロキサンとしては、例えば、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1, 3, 5, 7, 9-ペンタビニルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリビニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

[0116] 反応は、例えば次のようにして行うことができる。反応器に、末端エポキシ基含有重合体または $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシ重合体、鎖状または環状ポリシロキサン、酸または塩基触媒を入れて混合し、均一に溶解するまで昇温する。ここでポリシロキサンをあらかじめアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩として使用してもよい。反応温度は用いる末端エポキシ基含有重合体が溶解する温度が好ましい。反応温度は、25〜300°Cが好ましく、より好ましくは50〜250°C、更に好ましくは80〜200°Cである。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレーブ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。

[0117] 本発明の製造方法では、副生物の生成が少なく、反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な操作により、過剰の触媒、ポリシロキサン、反応溶媒を除去して目的とするポリオレフィン含有ポリシロキサンを得ることができる。上記反応において、原料の末端エポ

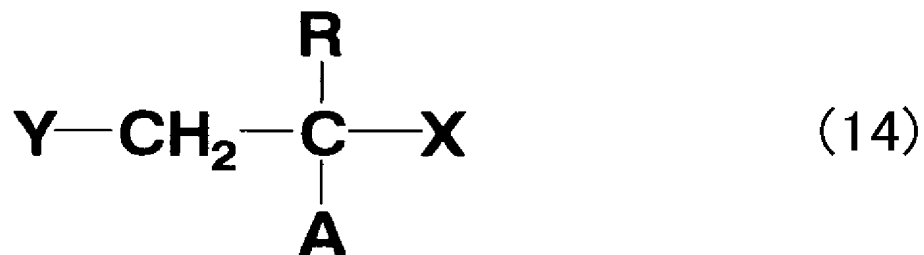
キシ基含有重合体、または $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ重合体の製造工程から単離精製せずに上記反応を実施することもできる。

- [0118] 本発明のポリシロキサンに含まれるシロキサンユニット数は、 $^1\text{H-NMR}$  によって測定することができる。例えば、エチレンのみからなる末端エポキシ基含有重合体をジメチルシロキサン変性して得られたポリオレフィン含有ポリシロキサンの場合、シロキサンユニット数はポリエチレンの片末端のメチル基(0. 9ppm) 3プロトン分のピーク、またはシロキサン変性によって生成するヒドロキシル基の付け根(3. 3ppm)の1プロトン分のピークと、ケイ素に結合したメチル基(0. 1ppm)すなわちジメチルシロキサン1ユニット当たり6プロトン分のピークの比から計算することができる。
- [0119] 従来公知のポリオレフィン含有ポリシロキサンは特開平4-126723号公報に示されるように、シロキサンに付加しているアルキル基の平均炭素数は30以下であり、シリコーン部分の分率が多く、流動点が低いためオイル状となり、被膜形成性や艶出し効果は優れたものであるとは言えなかった。
- [0120] また、平均炭素数30以下のポリオレフィン含有ポリシロキサンを化粧料として使用する際に、伸びのよさ、滑らかさを付与するために、シリコンオイルを添加する方法が知られている。この方法で得られた化粧料は表面張力が低いために、皮膚上で広がり、持続性に乏しい上、化粧料中の他の油性成分との相溶性が悪いと言う欠点があった。
- [0121] 相溶性を改善するために、特公平5-53767号公報においては、平均炭素数30以下のポリオレフィン含有ポリシロキサンとシリコーンオイルを組み合わせる方法により、相溶性は改善できたが、皮膜形成性が悪くなった。
- [0122] さらに特開2000-198847号公報では、皮膜形成性を改善するために、平均炭素数32〜70を有するポリシロキサンを使用した。が、アルキル基の長さが不十分であり、他の油性成分との相溶性を十分に改善することができていないのが現状であり、化粧料の他の油性成分との相溶性、化粧料としての皮膜形成性を一度に改善する方法が望まれていた。
- [0123] 重合体(III)  
上記一般式(1)で表される構造単位を含有する重合体の中で、好ましい重合体の



さらに他の例は下記一般式(14)で表される重合体末端の隣接する二つの位置に特定の官能基を有する新規な重合体(以下重合体(III)という)である。

[0124] [化19]



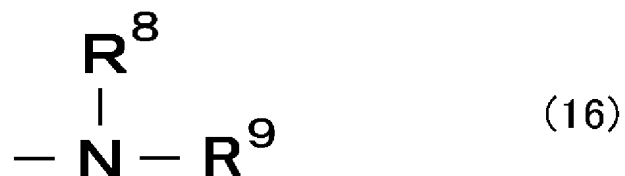
[0125] (式中、AおよびRは、前記一般式(1)で定義したとおりであり、X、Yは、一方が水酸基、ポリアルキレングリコール基またはアシルオキシ基を表し、他方は下記一般式(15)、一般式(16)および一般式(17)のいずれかで示される基、シアノ基、カルボキシル基、エステル基またはアミド基を表し、XとYは互いに結合して5員環を形成していてもよい。)

[0126] [化20]



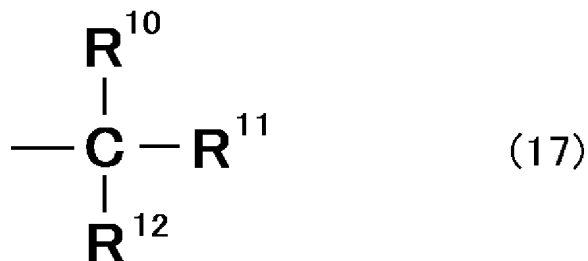
[0127] (式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 $\text{R}^7$ は水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す。)

[0128] [化21]



[0129] (式中、 $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す。)

[0130] [化22]

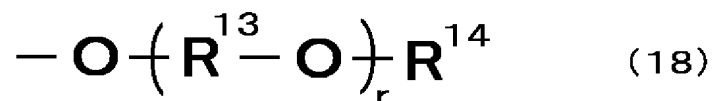


[0131] (式中、 $\text{R}^{10}$ 〜 $\text{R}^{12}$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基を表す。)

[0132] 本発明の重合体(III)は、対応する前記一般式(8)で示される末端エポキシ基含有重合体から製造することができ、前述のとおりAで表される基の重量平均分子量は該末端エポキシ基含有重合体の重量平均分子量から、エポキシ基の分子量42とRで表される基の分子量を差し引いた値として求めることができる。

[0133] 一般式(14)のX、Yのポリアルキレングリコール基としては下記一般式(18)で表される基が好ましい。

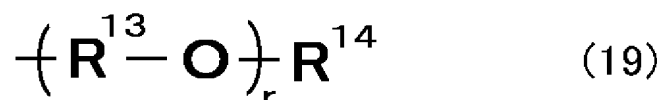
[0134] [化23]



[0135] (式中、 $\text{R}^{13}$ はアルキレン基を表し、 $\text{R}^{14}$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $r$ は1～10,000の整数を表す)ここで、ポリアルキレングリコール基には一般式(18)中、 $r$ が1の場合も包含される。

[0136] 一般式(15)、(16)の $\text{R}^7\sim\text{R}^9$ のポリアルキレングリコール基としては下記一般式(19)で表される基である。

[0137] [化24]



[0138] (式中、 $\text{R}^{13}$ はアルキレン基を表し、 $\text{R}^{14}$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $r$ は1～10,000の整数を表す)

ここで、ポリアルキレングリコール基には一般式(19)中、 $r$ が1の場合も包含される。

[0139]  $\text{R}^{13}$ のアルキレン基としては、炭素数1～20のアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、エチルエチレン基、ジメチルエチレン基、フェニルエチレン基、クロロメチルエチレン基、アリールオキシメチルエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。 $\text{R}^7$ は単独のアルキレン基でもよく2種以上のアルキレン基が混在していてもよい。

[0140]  $\text{R}^{14}$ のアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1～18のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、一般式(14)の $\text{R}$ と同様のものが挙げられる。

[0141] 一般式(14)の $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ のアシルオキシ基としては、炭素数2～15のアシルオキシ基が好ましく、ヘテロ原子を含む官能基が結合していてもよい。アシルオキシ基としては、

例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、3-カルボキシプロピオニルオキシ基、3-カルボキシ-2-プロペノイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロメチルベンゾイルオキシ基、3-ニトロベンゾイルオキシ基、カルボキシベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基、パーフルオロヘプタノイルオキシ基、パーフルオロオクタノイルオキシ基等を挙げることができる。

[0142] 一般式(15)、一般式(16)、一般式(17)中、 $R^7 \sim R^{12}$ の炭化水素基としてはアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が好ましく、ヘテロ原子を含む官能基が結合していてもよい。

[0143] この場合のアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1～18のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ジヒドロキシプロピル基、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ヒドロキシプロパン、テトラデシル基、オクタデシル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシルメチル基、ブロモデシル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ-2-プロピル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

[0144] アルケニル基としては、直鎖または分岐の炭素数2～6のアルケニル基が好ましい。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、フルオロアリル基、イソプロペニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

[0145] アラルキル基としては、炭素数7～15のアラルキル基が好ましい。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフルオロベンジル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、ビス(4-メトキシフェニル)メチル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

[0146] また、アリール基としては、炭素数6～15のアリール基が好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ニトロフェニル基、ヘキサフルオロフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

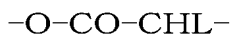
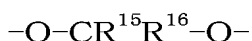
[0147] 一般式(15)、一般式(16)、一般式(17)中、 $R^7 \sim R^{12}$ のアシル基としては、炭素数

2～15のアシル基が好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、カルボキシプロピオニル基、カルボキシプロペノイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、トリフルオロメチルベンゾイル基、ニトロベンゾイル基、カルボキシベンゾイル基、ナフトイル基、パーフルオロヘプタノイル基、パーフルオロオクタノイル基等を挙げることができる。

[0148] 一般式(14)のX、Y、一般式(17)の $R^{10}$ ～ $R^{12}$ のエステル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基またはアリアルオキシカルボニル基が好ましい。アルコキシカルボニル基またはアリアルオキシカルボニル基としては、例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロペンチルエトキシカルボニル基、ビニルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、フルオロフェノキシカルボニル基、(メキシカルボニルフェニル)フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0149] 一般式(14)のX、Y、一般式(17)の $R^{10}$ ～ $R^{12}$ のアミド基としては、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-(ヒドロキシエチル)カルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、ピロリジニルカルボニル基、ピペリジニルカルボニル基等を挙げることができる。

[0150] XとYが結合して5員環を形成する場合の-X-Y-で表される2価の基は、下記の何れかの基が好ましい。



(Lは水素原子、シアノ基、エステル基、カルボキシ基を表し、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素原子、アルキル基、アリアル基を表す。)

この場合のLのエステル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基またはアリアルオキシカルボニル基が好ましい。エステル基の具体例としては、一般式(1

4)のX、Y、一般式(17)の $R^{10}$ 〜 $R^{12}$ と同様のものが挙げられる。

$R^{15}$ 、 $R^{16}$ で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1〜18のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、一般式(14)のRと同様のものが挙げられる。

$R^{15}$ 、 $R^{16}$ で表されるアリール基としては炭素数6〜15のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ジクロロフェニル基、メキシフェニル基、ニトロフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0151] <重合体(III)の製造方法>

一般式(14)で示される重合体(III)は、対応する一般式(8)で表される末端エポキシ基含有重合体から製造することができる。末端エポキシ基含有重合体の製造方法、エポキシ基含有率は前述の通りである。

[0152] [重合体(III-1)一般式(14)においてX、Yの一方が水酸基である重合体の製造方法]

[0153] [(III-1a) X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式(15)で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に、酸または塩基触媒存在下、下記一般式(20)で示される化合物(以下、反応剤Aと表記する)を反応させることにより、X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式(15)で示される基である重合体を得ることができる。

[0154] [化25]



[0155] (式中、E、 $R^7$ は一般式(15)と同様の原子または基を表す)

一般式(20)としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、プロペニルアルコール、ヘキセノール

、ブロモデカノール、トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、パーフルオロオクタノール、ベンジルアルコール、ジフルオロベンジルアルコール、ペンタフルオロフェニルメタノール、ビス(4-メトキシフェニル)メタノール、フェネチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フェノール、ジクロロフェノール、メトキシフェノール、メトキシカルボニルフェノール、ニトロフェノール、ヘキサフルオロフェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノール、ナフチルアルコール等のアルコール類、グリセリン、ブタントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、チオメタノール、チオエタノール等のチオアルコール類、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、マロン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、トリフルオロメチル安息香酸、ニトロ安息香酸、フタル酸、ナフチル酸、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸等のカルボン酸類、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、フェニルエチレングリコール、モノプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、クロロプロパンジオール、ブromoプロパンジオール、メトキシプロパンジオール、アリルオキシプロパンジオール、ブタンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンメタンジオール等のポリアルキレングリコール類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく2種以上の混合物でもよい。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールについては、二官能性、三官能性、四官能性の化合物を全て含むものとする。

[0156] 酸触媒としては例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、アンバーリスト-15(登録商標)等の固体酸類、三フッ化ホウ素エーテル錯体、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛等のルイス酸を挙げることができる。

[0157] 塩基触媒としては例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等の有機アミン類、アンバーリスト-21(登録商標)、アンバーリスト-93(登録商標)等の弱塩基性イオン交換樹脂等が挙げられる。

- [0158] 酸または塩基触媒の使用量は、末端エポキシ基含有重合体に対して、0.01〜10質量倍が好ましく、より好ましくは0.1〜5質量倍、最も好ましくは0.5〜2質量倍である。これらの酸または塩基触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いても構わない。
- [0159] 反応溶媒としては、原料の末端エポキシ基含有重合体に対して不活性なものが使用でき、例えばn-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロルエタン、トリクロルエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。原料の末端エポキシ基含有重合体はその溶媒に対して不溶でない限り、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量は原料の溶解性に作用するが、原料の末端エポキシ基含有重合体に対し0.8〜100質量倍が好ましく、より好ましくは1〜50質量倍、更に好ましくは2〜20質量倍である。
- [0160] 反応は、例えば次のようにして行うことができる。反応器に、末端エポキシ基含有重合体、反応剤A、酸または塩基触媒を入れて混合し、均一に溶解するまで昇温する。ここで反応剤Aをあらかじめアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩として使用してもよい。
- 反応温度は用いる末端エポキシ基含有重合体が溶解する温度が好ましい。反応温度は、25〜300℃が好ましく、より好ましくは50〜250℃、更に好ましくは80〜200℃である。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレーブ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。
- [0161] 反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な操作により、過剰の触媒、反応剤A、反応溶媒を除去して目的とする重合体を得ることができる。上記反応において、原料の末端エポキシ基含有重合体の製造工程から単離精製せずに上記反応を実施することもできる。

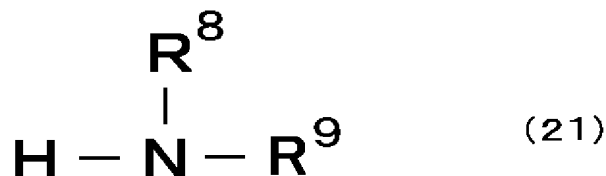


[0162] また、一般式(14)においてX、Yともに水酸基である重合体の製造方法としては、アルコール等の相溶化溶媒の共存下、末端エポキシ基含有重合体と水を反応させる方法が好ましい。

[0163] [(III-1b) X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式(16)で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に、下記一般式(21)で示される化合物を反応させることにより、X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式(16)で示される基である重合体を得ることができる。反応は、酸または塩基触媒を共存させてもよい。

[0164] [化26]



[0165] (式中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ は一般式(16)と同様の原子または基を表す)

一般式(21)としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、メチルプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、エチルプロピルアミン、ブチルアミン、デシルアミン、オクタデシルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ヘキサメチレンイミン、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジエチレントリアミン、N-(アミノエチル)プロパンジアミン、イミノビスプロピルアミン、スペルミジン、スペルミン、トリエチレンテトラミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、ジアミノシクロヘキサン、ベンジルアミン、トリス(アミノプロピル)アミン、トリス(アミノエチル)アミン、アミノメチルヘプタンジアミン、アニリン、クロロアニリン、トルイジン、アミノフェノール、メチレンジアニリン、フェニレンジアミン、アミノナフタレン、ジェファーミン類(登録商標)等を挙げることができる。

[0166] ジェファーミン(登録商標)としては末端にアミノ基を含有するポリアルキレングリコール類全てを含むものとする。

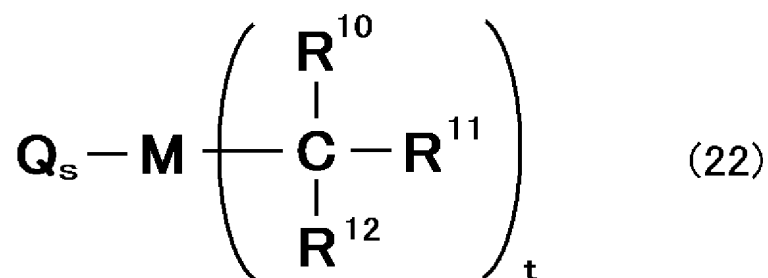
[0167] 酸、塩基触媒とその使用量、反応溶媒とその使用量については、(III-1a)と同様である。

[0168] 反応方法は、(III-1a)の場合と同様に行うことができるが、酸、塩基触媒の非存在下でも反応は進行する。

[0169] [(III-1c) X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式(17)で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に、下記一般式(22)で示される有機金属化合物を反応させることにより、X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式(17)で示される基である重合体を得ることができる。

[0170] [化27]



[0171] (式中、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ は一般式(17)と同様の原子または基を表す。Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム原子、珪素原子、スズ原子を表し、Qはハロゲン原子を表し、lは1～4の整数を、tは0～3の整数を表す)

Qで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0172] Mで示されるアルカリ金属としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子が挙げられる。

[0173] Mで示されるアルカリ土類金属としては、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子が挙げられる。

[0174] 一般式(21)で表される有機金属化合物としては、例えば、酢酸エチル-ナトリウムエノレート、マロン酸ジエチル-ナトリウムエノレート、マロニトリル-カリウムエノレート、コハク酸ジエチル-リチウムエノレート、2-シアノ酢酸エチル-ナトリウムエノレート等

のエノレート類、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ジエチル亜鉛、トリプロピルアルミニウム等の有機金属化合物等を挙げることができる。

[0175] これらの有機金属化合物の製造は、一般的な方法を用いることができる。

[0176] 反応方法は、(III-1a)の場合と同様に行うことができる。この場合、酸、塩基触媒を用いなくて反応を行うことができる。また、反応後は、水またはメタノール、エタノール等の低級アルコールで処理して金属を取り除くことができる。

[0177] 反応溶媒とその使用量については(III-1a)と同様である。

[0178] [(III-1d) X、Yの一方が水酸基で、他方がシアノ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体にシアノ化剤を反応させることにより、X、Yの一方が水酸基で、他方がシアノ基の重合体を得られる。

[0179] 得られたシアノ基を含む重合体を加水分解によりカルボキシル基に誘導できる。更にこのカルボキシル基をエステル化することによりエステル基に誘導でき、アミド化することによりアミド基に誘導できる。これらの加水分解、エステル化、アミド化は、一般的な方法を用いる事ができる。

[0180] シアノ化剤としてはシアン化ナトリウム、シアン化カリウム、トリメチルシリルシアニド、ジエチルアルミニウムシアニド、アセトンシアノヒドリン等を挙げることができる。

シアノ化剤の使用量は原料の末端エポキシ基含有重合体の0.9〜20質量倍が好ましく、より好ましくは1〜10質量倍、更に好ましくは1.1〜10質量倍である。

[0181] 反応方法は、(III-1a)の場合と同様に行うことができる。この場合、酸、塩基触媒を用いなくて反応を行うことができる。

[0182] 反応溶媒とその使用量については(III-1a)と同様である。

[0183] [(III-2) 一般式(14)においてX、Yの一方がポリエチレングリコール基である重合体の製造方法]

前述の製造方法により得られる一般式(14)においてXまたはYの一方が水酸基の重合体(以下、重合体Aと表記する)を原料とし、該水酸基にエポキシ化合物を反応させることにより、一般式(14)においてX、Yの一方がポリエチレングリコール基である重合体を得ることができる。

- [0184] 上記水酸基に付加重合するエポキシ化合物としては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらの中で、好ましくは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。より好ましくはプロピレンオキシド、及びエチレンオキシドである。
- [0185] 本反応に用いる触媒としては、例えばアルカリ金属水酸化物が挙げられる。また、ホスファゼニウム化合物、ホスフィンオキシド化合物、及びホスファゼン化合物(以下、P=N結合を有する化合物と表記する)を用いることもできる。
- [0186] アルカリ金属水酸化物としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビシウム、水酸化セシウム等が挙げられる。
- [0187] ホスファゼニウム化合物としては、例えば、テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド、テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムメトキシド、テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムエトキシド、テトラキス[トリ(ピロリジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムtert-ブトキシド等が挙げられる。
- [0188] ホスフィンオキシド化合物としては、例えば、トリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフィンオキシド、又はトリス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフィンオキシド等が挙げられる。
- [0189] ホスファゼン化合物としては、例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリメチルホスファゼン、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 4, 4, 4-ペンタイソプロピル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリアリルホスファゼン、1-シクロヘキシル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタアリル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-エチル-2, 4, 4, 4-トリベンジル-2-トリベンジルホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-メチル-2, 2, 2-トリシクロペンチルホスファゼンまたは1-プロピル-2, 2, 4, 4, 4-シクロヘキシル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられる。

- [0190] 触媒であるアルカリ金属水酸化物の使用量は原料の重合体Aの1モルに対して、0.05〜0.5モルが好ましく、より好ましくは0.1〜0.3モルの範囲である。
- [0191] 触媒であるP=N結合を有する化合物の使用量は、重合速度、経済性等の点から、原料の重合体Aの1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ 〜 $5 \times 10^{-1}$ モルが好ましい。より好ましくは $5 \times 10^{-4}$ 〜 $1 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-3}$ 〜 $1 \times 10^{-2}$ モルである。
- [0192] 原料である重合体Aにエポキシ化合物を付加重合する温度は、重合速度、副反応抑制の点から、15〜130℃が好ましい。より好ましくは40〜120℃、更に好ましくは50〜110℃の範囲である。エポキシ化合物の付加重合温度を上記範囲内の低い温度で行う場合は、原料の重合体Aに対するP=N結合を有する化合物の濃度を先に述べた範囲内で高めることが好ましい。
- [0193] エポキシ化合物の付加重合反応の圧力は、副反応抑制の点から、882kPa以下が好ましい。通常、耐圧反応器内でエポキシ化合物の付加重合が行われる。エポキシ化合物の反応は減圧状態から開始しても、大気圧の状態から開始してもよい。大気圧の状態から開始する場合には、窒素、又は、ヘリウム等の不活性気体存在下で行うことが望ましい。反応圧力は、より好ましくは686kPa以下、更に好ましくは490kPa以下である。
- エポキシ化合物としてプロピレンオキシドを用いる場合には、反応圧力は490kPa以下が好ましい。
- [0194] 反応におけるエポキシ化合物の供給方法は、必要量のエポキシ化合物の一部を一括して供給し、残部を連続的に供給する方法、又は、全てのエポキシ化合物を連続的に供給する方法等が用いられる。必要量のエポキシ化合物の一部を一括して供給する方法においては、エポキシ化合物の重合反応初期の反応温度は、上記温度範囲内でより低温側とし、エポキシ化合物の装入後に、次第に反応温度を上昇する方法が好ましい。
- [0195] エポキシ化合物としてプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを併用する場合の重合方法には、(a)プロピレンオキシドを重合した後、エチレンオキシドをブロックで共重合するエチレンオキシドキャップ反応、(b)プロピレンオキシドとエチレンオキシドをランダムに共重合するランダム反応、(c)プロピレンオキシドを重合した後、エチレ

ンオキシドを重合し、次いで、プロピレンオキシドを重合するトリブロック共重合反応が挙げられる。これらの中で好ましい重合方法は、エチレンオキシドキャップ反応とトリブロック共重合反応である。

[0196] 付加重合器の最大圧力は、エポキシ化合物の装入速度、重合温度、触媒量等に影響される。エポキシ化合物の装入速度は、付加重合機の最大圧力が882kPaを超えないように制御することが好ましい。エポキシ化合物の装入が完了すると、付加重合器の内圧は徐々に低下する。内圧の変化が認められなくなるまで付加重合反応を継続することが好ましい。ポリアルキレングリコール基を含有する重合体の水酸基価(OHV)を基準とすると、OHVが2〜200mgKOH/gとなるまで付加重合を継続することが好ましい。

[0197] エポキシ化合物の付加重合反応に際して、溶媒を使用することもできる。溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ペプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

[0198] 次に、上記のようにして製造されたポリアルキレングリコール基を含有する重合体の精製方法について説明する。ポリアルキレングリコール基を含有する粗製重合体中に残存するアルカリ金属水酸化物またはP=N結合を有する化合物は、塩酸、リン酸等の鉱酸類、酢酸等の有機酸、炭酸ガス等による中和、吸着剤による吸着除去、水あるいは水／有機溶媒を用いた水洗、イオン交換樹脂によるイオン交換等の方法により除去することができる。

[0199] [(III-3) 一般式(14)においてX、Yの一方がアシルオキシ基である重合体の製造方法]

前記重合体Aを原料とし、該水酸基等をアシル化することにより、一般式(14)においてX、Yの一方がアシルオキシ基である重合体を得ることができる。アシル化は、重合体Aと、対応する酸ハロゲン化物あるいは酸無水物を塩基触媒存在下反応させる一般的な方法で実施できる。

[0200] 酸ハロゲン化物としては、例えば塩化アセチル、臭化プロピオニル、塩化アクリロイ

ル、塩化メタクリロイル、臭化ヘキサノイル、ヨウ化オクタノイル、塩化ベンゾイル、ヨウ化4-トリフルオロメチルベンゾイル、臭化3-ニトロベンゾイル、塩化ナフトイル、臭化パーフルオロヘプテノイル、ヨウ化パーフルオロオクテノイル等を挙げることができる。

[0201] 酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸等を挙げることができる。

[0202] 塩基触媒としては(III-1a)で例示した触媒を挙げることができる。

[0203] [(III-4)一般式(14)においてXとYが互いに結合して5員環を形成する重合体の製造方法]

[(III-4a)-X-Y-で表される2価の基が  $-O-CO-O-$  である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に触媒存在下、二酸化炭素を反応させることにより、 $-X-Y-$ で表される2価の基が  $-O-CO-O-$  である重合体を得ることができる。

[0204] 触媒としては、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン過塩素酸塩等の三級アンモニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を活性基として保有する塩基性アニオン交換樹脂、酸化マグネシウム等を挙げることができる。

[0205] 本発明における、触媒の使用量は特に限定されないが、原料である末端エポキシ基含有重合体と二酸化炭素の総重量に対して0.1〜200質量%が好ましく、より好ましくは1.0〜50質量%である。これらの触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0206] 本反応は無溶媒で行うことが可能であるが、必要に応じて溶媒を使用することも可能である。使用できる溶媒とその使用量は(III-1a)と同様である。

[0207] 反応は、液相、気相、液-気混合相の何れでも行うことができる。更に常圧、加圧、減圧の何れの状態で実施する事も可能である。反応効率の面から液相反応で行うことが好ましい。

- [0208] 液相反応において、原料または生成物の沸点以上の反応温度で反応を行う場合には、原料および反応生成物に対して不活性な気体（例えばアルゴン、窒素またはヘリウムなど）により加圧状態として反応を行う事もできる。
- [0209] 反応温度は特に限定はされないが、好ましくは0ー250℃、更に好ましくは50ー200℃の範囲である。
- [0210] 反応時間は特に限定されないが、好ましくは数分から30時間程度であり、更に好ましくは0.5ー15時間程度である。
- [0211] 原料である末端エポキシ基含有重合体と二酸化炭素の仕込み組成は特に限定はされないが、例えば末端エポキシ基含有重合体の高い転化率を達成するには末端エポキシ基含有重合体に対する二酸化炭素のモル比を高くすることが好ましい。本発明においては末端エポキシ基含有重合体に対する二酸化炭素のモル比は0.05ー50の範囲で行うことが好ましく0.5ー25の範囲が更に好ましい。
- [0212] 本反応後、生成物である末端カーボネートは晶出、洗浄等の精製方法により単離精製される。
- [0213] また、 $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CO-O-$ である重合体は、一般式(14)におけるXとYが両方とも水酸基のもの（重合体Bと表す）を、カーボネート化剤を用いてカーボネート化することによっても合成できる。カーボネート化剤としては、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルクロロホーマート、フェニルクロロホーマート等を挙げることができる。カーボネート化においては、塩基触媒および溶媒を共存させても良い。塩基触媒とその使用量、反応溶媒とその使用量は(III-1a)と同様である。
- [0214] 反応は、前記重合体B、カーボネート化剤、塩基触媒を混合し、加熱攪拌することにより進行する。反応温度は用いる重合体が溶解する温度が好ましいが、25℃から300℃が好ましく、より好ましくは50℃ー250℃、更に好ましくは80℃ー200℃である。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレーブ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。本発明の製造方法では、副生物の生成が少なく、反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な



操作により、過剰の触媒、反応溶媒を除いて目的とする重合体を得ることができる。

[0215] [(III-4b)-X-Y-で表される2価の基が $-\text{O}-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-\text{O}-$ である重合体の製造方法]

原料の末端エポキシ基含有重合体のエポキシ基とカルボニル化合物を、触媒存在下、反応させることにより、-X-Y-で表される2価の基が $-\text{O}-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-\text{O}-$ である重合体を得ることができる。ここで用いられるカルボニル化合物としては、該構造に対応する $\text{R}^{15}\text{R}^{16}\text{C}=\text{O}$ で表されるカルボニル化合物であり、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等を挙げることができる。カルボニル化合物の使用量は、原料の末端エポキシ基含有重合体1モルに対し、1～100モルが好ましく、より好ましくは1.1～50モル、更に好ましくは1.2～20モルの範囲である。

[0216] 本反応で使用できる触媒としては、例えば塩基触媒およびベンジルピリジニウム塩を挙げることができる。塩基触媒とその使用量は(III-1a)と同様である。

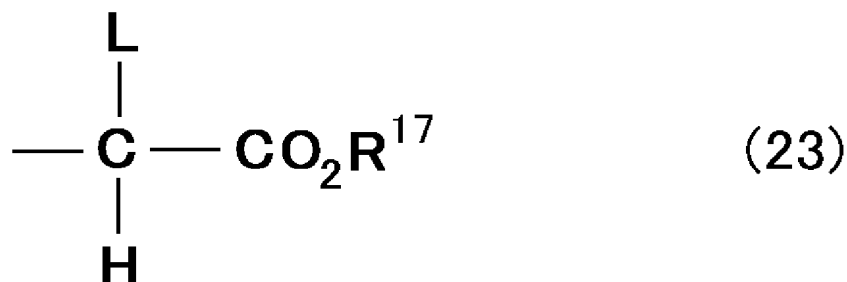
[0217] ベンジルピリジニウム塩としては、例えば、メトキシベンジルシアノピリジニウム塩、ベンジルシアノピリジニウム塩、等を挙げることができる。触媒として使用するベンジルピリジニウム塩の使用量は、原料の末端エポキシ基含有重合体1モルに対し、0.0001～1モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.001～0.1モルの範囲内である。

[0218] 反応の条件は特に制限されないが、例えば室温～80℃で5～120分間攪拌することにより反応を行うことができる。

[0219] 本反応は無溶媒で行うことが可能であるが、溶媒を使用することも可能である。使用できる溶媒とその使用量は(III-1a)と同様である。また-X-Y-で表される2価の基が $-\text{O}-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-\text{O}-$ である重合体は、前記重合体Bの水酸基を $\text{R}^{15}\text{R}^{16}\text{C}=\text{O}$ で表されるカルボニル化合物によりアセタール化することによっても合成できる。反応は、アルコールによるカルボニル化合物のアセタール化反応の一般的な方法により行うことができる。

[0220] [(III-4c)-X-Y-で表される2価の基が $-\text{O}-\text{CO}-\text{CHL}-$ である重合体の製造方法]  
一般式(14)において、X、Yの一方が水酸基であり、他方が下記一般式(23)

[0221] [化28]



[0222] (式中、Lは前記と同様の原子または基を表し、R<sup>17</sup>は水素原子またはアルキル基を表す)で示される基である重合体(重合体Cと表す)を、(III-1c)の方法により合成し、該重合体を酸または塩基触媒存在下、加熱することにより、-X-Y-で表される2価の基が-O-CO-CHL-である重合体を得ることができる。

[0223] R<sup>11</sup>のアルキル基は、直鎖、分岐または環状の炭素数1〜18のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、一般式(14)のRにおいて例示したものと同様のものが挙げられる。

[0224] 反応は、重合体Cと触媒を溶媒存在下、加熱することにより進行する。酸または塩基触媒とその使用量、反応溶媒とその使用量は(III-1a)と同様である。

[0225] 反応は、例えば次のようにして行うことができる。反応器に、重合体C、酸または塩基触媒を入れて混合し、均一に溶解するまで昇温する。反応温度は用いる重合体が溶解する温度が好ましい。25℃から300℃が好ましく、より好ましくは50℃〜250℃、更に好ましくは80℃〜200℃である。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレーブ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。

[0226] 反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な操作により、過剰の触媒、反応溶媒を除いて目的とする重合体を得ることができる。

[0227] <重合体(I)から(III)の用途>

以上説明した本発明の重合体、当該重合体を含有する組成物、当該重合体および他の熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、当該重合体は、帯電防止剤、接着剤

、塗装用組成物として有用であり、優れた帯電防止作用も有する。

[0228] ここで、上記組成物、樹脂組成物、帯電防止剤、接着剤および塗装用組成物中に含まれる本発明の重合体の量は、0.5〜20質量%であるのが好ましく、特に1.0〜10質量%であるのが好ましい。

[0229] 上記樹脂組成物における他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS樹脂）等のポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のゴム状（共）重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂等またはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。

[0230] 上記組成物または樹脂組成物には、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、及び他の高分子帯電防止剤（本発明の重合体による帯電防止剤以外的高分子帯電防止剤）からなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれてもよい。これらの成分によれば、上記組成物または樹脂組成物の帯電防止性をさらに向上させることができる。

[0231] アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩としては炭素数1〜20のモノカルボン酸またはジカルボン酸（例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸等）、炭素数1〜20のスルホン酸（例えばメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等）、チオシアン酸などの有機酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属と塩、ハロゲン化水素酸（例えば塩酸、臭化水素酸等）、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、リン酸などの無機酸の塩が好ましく例示できる。これらの中でも好ましいのは、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のハライド、酢酸カリウム等の酢酸塩、及び過塩素酸カリウム等の過塩素酸塩である。

[0232] 上記組成物または樹脂組成物中におけるアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0.001〜3質量%、好ましくは0.01〜2質量%である。

[0233] 界面活性剤としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性の界面活性

剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤；ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビット若しくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミンの脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などが挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0234] 上記界面活性剤の中でも、アニオン性界面活性剤が好ましく、特に、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩が好ましい。

[0235] 上記組成物または樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0.001〜5質量%、好ましくは0.01〜3質量%である。  
他の高分子帯電防止剤としては、例えば、公知のポリエーテルエステルアミド等の高分子型帯電防止剤を使用することができ、公知のポリエーテルエステルアミドとしては、例えば特開平7-10989号公報に記載のビスフェノールAのポリオキシアルキレン付加物からなるポリエーテルエステルアミドが挙げられる。

[0236] 他の高分子帯電防止剤としては、ポリオレフィンブロックと親水性ポリマーブロックの結合単位が2から50の繰り返し構造を有するブロックポリマーを使用することができ、例えばUS6552131公報記載のブロックポリマーを挙げることができる。

- [0237] 上記組成物または樹脂組成物中における他の高分子帯電防止剤の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0〜40質量%、好ましくは5〜20質量%である。
- [0238] また、上記組成物または樹脂組成物中には、相溶化剤が含まれてもよい。相溶化剤によれば、本発明の重合体と他の熱可塑性樹脂との相溶性を向上させることができる。かかる相溶化剤としては、カルボキシシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシシル基及びポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基(極性基)を有する変性ビニル重合体、例えば特開平3-258850号公報に記載の重合体や、特開平6-345927号に記載のスルホン基を有する変性ビニル重合体、あるいはポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体などが挙げられる。
- [0239] 上記組成物または樹脂組成物中における相溶化剤の含有量は、重合体・樹脂全量に対して通常0.1〜15質量%、好ましくは1〜10質量%である。
- [0240] 上記組成物または樹脂組成物には、その用途に応じて、本発明の重合体による効果を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。かかる樹脂用添加剤としては、例えば、顔料、染料、充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤等が挙げられる。
- [0241] 上記樹脂組成物を成形してなる成形体は、優れた帯電防止性を有するとともに、良好な塗装性及び印刷性を有する。樹脂組成物の成形方法としては、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形、フィルム成形(キャスト法、テンター法、インフレーション法等)などが挙げられ、目的に応じて任意の方法で成形できる。
- [0242] 上記成形体を塗装する方法としては、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗り等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。塗料としては、例えば、ポリエステルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料を使用することができる。塗装膜厚は、目的に応じて適宜選択することができるが、通常10〜50  $\mu$ m(乾燥膜厚)である。

[0243] また、上記成形体に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法であれば、いずれであってもよく、例えば、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等が挙げられる。これらの印刷におけるインキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが使用できる。

[0244] 本発明の重合体は以下に示すトナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤、エマルション組成物およびその他用途として有用である。

[0245] [トナー用離型剤]

本発明に係る重合体(I)から(III)はトナー用離型剤として好適であり、定着ロールへの耐オフセット性を付与する。具体的には、画像鮮明性を向上させる。この離型剤は、結着樹脂(a)および着色剤(b)、ならびに必要なに応じて帯電制御剤などとともに静電荷像現像用のトナーの成分として用いられる。この離型剤として用いる重合体のAで表される基の重量平均分子量は、500ないし5,000の範囲が好ましく、より好ましくは800ないし3,000の範囲である。

[0246] 上記の結着樹脂(a)は、静電荷像の現像材に一般的に配合される熱可塑性樹脂からなるものであれば、いずれでもよく、特に制限されない。例えば、スチレン樹脂、スチレン-アクリルエステル酸共重合体、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン樹脂等からなるものが挙げられる。

[0247] これらの中では、適当な軟化点(90℃〜120℃)で定着性が良いスチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル芳香族樹脂、およびエポキシ樹脂が特に好ましい。

[0248] 上記(b)の着色剤は、静電荷像の現像材に一般的に配合されるものであればいずれでもよく、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、アルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミ

ン6B、キナクリドン誘導体等の顔料または染料が挙げられ、これらは1種単独でも2種以上を組合せても用いられる。

[0249] 本発明のトナー用離型剤の配合割合は、通常、結着樹脂／着色剤／帯電制御剤／本発明の離型剤の比が、重量比で結着樹脂100／着色剤1～10／帯電制御剤0～5／本発明の離型剤0.5～40程度であり、好ましくは結着樹脂100／着色剤1～6／帯電制御剤0.5～2／本発明の離型剤10～20である。

[0250] [顔料分散剤]

本発明に係る重合体(I)から(III)は顔料分散剤として好適であり、各種顔料との濡れに優れ、持続性を向上させる。具体的には、高濃度のマスターバッチを可能にさせる。この分散剤は、顔料と混合し、次に被着色樹脂と混合した後、押出機により混練および造粒し、ドライカラー、カラーコンパウンドまたはマスターバッチとして使用される。上記顔料分散剤の配合割合は、顔料100重量部に対して通常25ないし200重量部、好ましくは50ないし150重量部の範囲である。

[0251] 顔料分散剤として用いる重合体(I)から(III)のAで表される基の重量平均分子量は、1,000ないし10,000の範囲が好ましく、より好ましくは2,000ないし6,000の範囲である。

[0252] 使用し得る被着色樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ABSなどのスチレン系樹脂、ビスフェノール-Aとホスゲンから得られるポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂およびフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。

[0253] 特に、本発明の顔料分散剤は、熱可塑性樹脂に対して好適に用いることができる。使用し得る顔料は、従来から合成樹脂の着色に知られている全ての顔料に使用することが出来る。顔料の具体例としては、アルミニウム、銀、金など金属類；炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩； $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ などの酸化物； $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの水酸化物； $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ などの硫酸塩； $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 、 $\text{NO}_3$ などの硝酸塩； $\text{PbCl}_2$ な

どの塩化物;  $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{BaCrO}_4$  などのクロム酸塩;  $\text{CoCrO}_4$  などの亜クロム酸塩、マンガン酸塩および過マンガン酸塩;  $\text{Cu(BO)}_2$  などの硼酸塩;  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  などのウラン酸塩;  $\text{K}_3\text{Co(NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  などの亜硝酸塩;  $\text{SiO}_2$  などの珪酸塩;  $\text{CuAsO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  などのひ酸塩および亜ひ酸塩;  $\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  などの酢酸塩;  $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  などのリン酸塩; アルミ酸塩、モリブデン酸塩、亜鉛酸塩、アンチモン酸塩、タングステン酸塩セレン化物、チタン酸塩、シアン化鉄塩、フタル酸塩、 $\text{CaS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$  などの無機顔料、コチニール・レーキ、マダー・レーキなどの天然有機顔料、ナフトール・グリーンY、ナフトール・グリーンBなどのニトロソ顔料; ナフトールイエローS、ピグメント・クロリン2Gなどのニトロ顔料; パーマネント・レッド4R; ハンザイエロー、ブリリアント・カーミン68、スカーレット2Rなどのアゾ顔料; マラカイン・グリーン、ローダミンBなどの塩基性染料レーキ、アシッド、グリーンレーキ、エオシン・レーキなどの酸性染料レーキ、アリザリン・レーキ、プルプリン・レーキ、などの媒染染料レーキ、チオ・インジゴ・レッドB、インタンスレン・オレンジなどの建染染料顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン顔料などの有機顔料が挙げられる。

[0254] 本発明の顔料分散剤は、ドライカラー法による着色、カラーコンパウンド法による着色またはマスターバッチ法による着色のいずれかの方法による着色にも利用できるが、なかでもマスターバッチ法に特に好ましく利用することができる。

[0255] [塩化ビニル樹脂用滑剤]

本発明に係る重合体(I)から(III)は塩化ビニル樹脂用滑剤として好適であり、滑剤のバランスに優れ、持続性がある。具体的には、生産性を向上させ、消費電力の節減に繋がる。本発明の滑剤を用いたポリ塩化ビニル組成物において、滑剤の配合割合はポリ塩化ビニル100重量部に対し、0.05重量部ないし5重量部の範囲で、好ましくは0.1重量部ないし3重量部である。また、滑剤として用いられる重合体のAで表される基の重量平均分子量は、400ないし10,000の範囲が好ましく、より好ましくは500ないし5,000の範囲である。

[0256] 滑剤として用いる重合体(I)から(III)は、一般式(14)においてXまたはYがカルボキシル基である重合体が好ましい。

[0257] 本発明のポリ塩化ビニル樹脂添加剤を含むポリ塩化ビニル樹脂は、ポリ塩化ビニル



、またはポリ塩化ビニルにポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタアクリレートなどを混合したものであっても差し使えない。

[0258] また、これらの組成物には、更に耐熱安定剤を配合してもよい。使用しうる耐熱安定剤としては、ポリ塩化ビニル樹脂に対し安定化効果を示すものであれば何でもよく、例えば、鉛化合物、カドミウム化合物、バリウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、有機スズ化合物、エポキシ化合物、キレーター等およびこれらの混合物が使用される。本発明に係る滑剤を含むポリ塩化ビニル組成物は、更に他の滑剤、充填剤、顔料、染料、可塑剤、帯電防止剤、耐候安定剤を含んでもよい。

[0259] 本発明に係る滑剤を含む組成物は、初期滑性が優れるため、金属に対する粘着性が軽減され、安定に成形でき、連続運転を長時間にわたって、行うことができる。

[0260] [エマルション組成物]

本発明に係る重合体(I)から(III)はエマルション組成物として好適であり、熔融状態の重合体及び水を高圧下にてホモミキサー、ホモジナイザー又はディスパーを用いて高速で攪拌することにより潤滑性、耐摩擦性、離型性、抗菌性に優れた保存安定性に優れたエマルション組成物が得られる。

[0261] エマルション組成物として用いられる重合体(I)から(III)のAで表される基の重量平均分子量は、400ないし20,000の範囲が好ましく、より好ましくは500ないし10,000の範囲であり、重合体(III)のAで表される基のエチレンから導かれる構成単位75ないし100モル%の範囲が好ましく、より好ましくは90ないし100モル%の範囲である。

[0262] エマルション組成物として用いる重合体(I)から(III)は、一般式(14)においてXまたはYにポリアルキレングリコール基または窒素含有置換基を含む重合体が好ましい。ポリアルキレングリコール基の具体例としては、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールが挙げられる。窒素含有置換基の具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン等、一般式 $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n-\text{NH}_2$ で表される第一級及び第二級のアミノ基を含む脂肪族直鎖状ポリアミンからなることが好ましい。

[0263] また、エマルション組成物には、分散系の保存安定性を向上させる目的で、必要によりハロゲンイオン又は有機アニオンをエマルション組成物に含有させておいてもよい。

前記ハロゲンイオンの具体例としては塩素、ヨウ素、臭素のイオン、前記有機アニオンの具体例としてメトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェートが挙げられる。

[0264] また、エマルション組成物には、分散系の保存安定性を向上させる目的で、必要によりカチオン性界面活性剤をエマルション組成物に含有させておいてもよい。

[0265] 前記カチオン性界面活性剤の具体例として、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、カプリルトリメチルアンモニウムクロライド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ステアリル-N, N, N-トリ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド(エチレンオキサイド合計3モル付加)、セチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、セチルトリエチルアンモニウムブロマイド、ヘキサデシルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ステアラミドプロピルジメチルアミンや、その他アルキル(アルキル基の炭素数8-28)ジメチルベンジルアンモニウム塩、ジアルキル(アルキル基の炭素数8-28)メチルヒドロキシエチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0266] 本発明におけるエマルション組成物の粒子径としては、体積平均における直径のことをいう。粒子径として10nm-20  $\mu$ mが好ましい。

[0267] 本発明のエマルション組成物を含むインキ組成物、コーティング組成物、繊維処理組成物は、酸性下で良好な分散性を示し、潤滑性、耐摩擦性、離型性、耐久性、耐水性に優れる。

[0268] [酸素補足性組成物]

本発明に係る重合体(I)から(III)は酸素補足性組成物として好適であり、特にPET等のポリエステル樹脂に含有することにより、ポリエステル樹脂に酸素遮断性を付与することができる。これにより、例えばPETボトル等に含まれる酸素感受性物質の保存安定性を向上させることができる。

[0269] 当該用途に用いられる樹脂としては特に重合体(I)が有効であり、中でも一般式(2)で表される構造単位とポリエステル類との共重合体が最も有効である。酸素補足は一般式(2)のAで表されるポリオレフィンセグメントが酸素とラジカル的に反応し、ペルオキシラジカルを経由して、水酸基を形成することによってなされる。したがって、3級炭素をより多く含むポリオレフィン、例えばポリプロピレン、C3-C2共重合体等がより有効である。当該ポリオレフィンセグメントに好ましい重量平均分子量は400-10,000が好ましい。酸素補足性組成物として用いる重合体(I)の重量平均分子量は特に制限はないが、10,000-500,000が一般的である。酸素補足性組成物として用いる重合体(I)の中のポリオレフィンセグメントの含有率は0.1質量%-20質量%、好ましくは0.5質量%-10質量%である。

[0270] [その他の用途]

本発明に係る重合体(I)から(III)は、ワックスなどの公知の低分子量ポリエチレンが用いられる用途に広く利用することができる。この際には、必要に応じて種々の添加剤を添加して用いることもできる。

[0271] たとえば本発明に係る重合体(I)から(III)を塗料改質剤として用いると、塗膜表面を改質することができる。たとえば艶消し効果に優れ、塗膜の耐摩耗性を向上させることができ、木工塗料に高級感を付与することができ、耐久性を向上させることができる。

[0272] また本発明に係る重合体(I)から(III)をカーワックス、フロアーポリッシュなどの艶出し剤として用いると、光沢に優れ、塗膜物性を向上させることができる。

[0273] 本発明に係る重合体(I)から(III)はクレヨン、ローソクなどの天然ワックスへの配合剤として好適であり、表面硬度および軟化点を向上させることができる。

[0274] 本発明に係る重合体(I)から(III)は樹脂成形用離型剤として好適であり、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂に離型性を付与して成形サイクルを向上させることができる。

[0275] 本発明に係る重合体(I)から(III)はゴムとの相溶性に優れており、ゴムに離型性を付与し、粘度調整をするゴム加工助剤として好適である。ゴム加工助剤として用いたときにはフィラーおよび顔料の分散性を向上させ、ゴムに離型性、流動性を付与する

のでゴム成形時の成形サイクル、押出特性を向上させることができる。

- [0276] 本発明に係る重合体(I)から(III)は紙の滑性、表面改質を改良する紙質向上剤として好適であり、紙質向上剤として用いたときには、防湿性、光沢、表面硬度、耐ブロッキング性、耐摩耗性を向上させることができ、紙に高級感を付与し、耐久性を向上させることができる。
- [0277] 本発明に係る重合体(I)から(III)はインキ用耐摩耗性向上剤として好適であり、耐摩耗性向上剤として用いたときには、インキ表面の耐摩耗性、耐熱性を向上させることができる。
- [0278] 本発明に係る重合体(I)から(III)は繊維加工助剤として好適であり、繊維を樹脂加工する際に繊維加工助剤として用いたときには、繊維に柔軟性、滑性を付与することができる。
- [0279] 本発明に係る重合体(I)から(III)はホットメルト添加剤として好適であり、ホットメルト接着剤に耐熱性、流動性を付与することができる。自動車、建材などの耐熱性が要求される分野でのホットメルト接着剤の品質を向上させることができる。
- [0280] 本発明に係る重合体(I)から(III)は電気絶縁剤として好適であり、たとえばフィルムコンデンサーの電気絶縁性、耐熱性を向上させることができる。
- [0281] 本発明に係る重合体(I)から(III)はポリオレフィンフィルムの防曇剤として好適であり、樹脂との相溶性に優れ、樹脂表面へのブリードアウトを抑制する。具体的にはフィルムに防曇効果を付与すると共に耐久性を向上させる。末端にポリアルキレングリコール基を含有するものが効果の点で有利である。
- [0282] 本発明に係る重合体(I)から(III)は油性化合物の増粘剤(ゲル化剤)として好適であり、化粧品または医薬分野向けのクリーム、軟膏、ローション、ゲルを製造する際に有用である。これらを使用することにより、保型性に優れ、高温での経時安定性と顔料分散性を有し、かつ使用感の良好な油性化粧料が得られ、日焼け防止剤、マッサージオイル、口紅、リップクリームおよび軟膏等の医療用途に活用できる。また、油性化合物の増粘剤(ゲル化剤)としての用途はグリース、塗料用のチクソトロピック性向上剤、レオロジー性向上剤としても使用することができ、塗料の垂れ留めおよび塗料の流動性調節に効果がある。末端にポリアルキレングリコール基を含有するものが効

果の点で有利である。

[0283] 本発明に係る重合体(I)から(III)は高温で安定的に存続する脂質小胞として好適であり、口紅等の化粧用および皮膚科用化合物の粘稠性改良に活用できる。末端にポリアルキレングリコール基を含有するものが効果の点で有利である。

[0284] 本発明に係る重合体(I)から(III)はポリオレフィンの繊維、織物、不織布、フィルム、成型品等に対する優れた親水化剤として有用であり、衛生分野向けのおむつ等に活用できる。末端にポリアルキレングリコール基を含有するものが効果の点で有利であり、ポリマー溶融時にこれらの重合体を添加することにより効果が発現する。

[0285] 本発明に係る重合体(I)から(III)は熱可塑性樹脂特に繊維、織物、不織布、フィルム、成型品等に低表面張力流体に対する優れた撥水剤、または防汚染剤として有用であり、医療分野、塗装分野向けの使い捨て可能な不織布保護衣類に活用できる。熱可塑性樹脂としては特にポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレートが挙げられる。末端にパーフルオロ基またはパーフルオロアシル基を含有するものが効果の点で有利であり、ポリマー溶融時にこれらの重合体を添加することにより効果が発現する。

[0286] 本発明に係る重合体(I)から(III)は農薬製剤等の成型助剤として好適であり、水溶性が適度に低いため、農薬の有効成分をコントロールしながら放出することできる。末端にポリアルキレングリコール基を含有するものが効果の点で有利である。

[0287] 本発明に係る重合体(I)から(III)はアスファルト添加剤として好適であり、剥離防止性に優れた加熱型舗装材料に使用可能なアスファルトを製造することができる。末端にポリアルキレングリコール基またはアミン類を含有するものが効果の点で有利である。

## 実施例

[0288] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0289] なお、重量平均分子量 $M_w$ および $M_w/M_n$ はGPCを用い、本文中に記載した方法で測定した。また、融点( $T_m$ )はDSCを用い測定して得られたピークトップ温度を採用した。

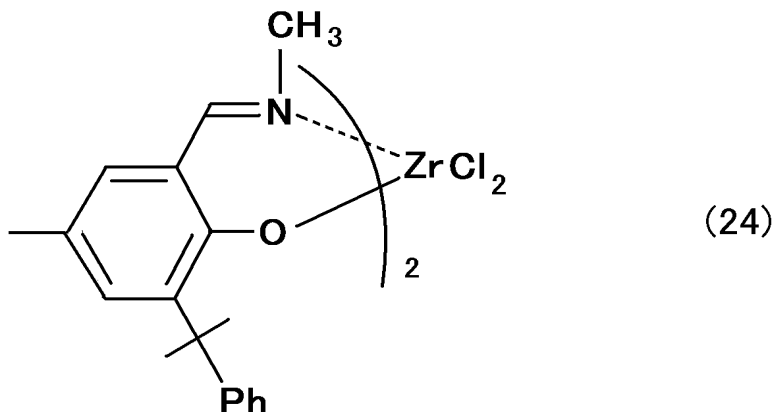
## [0290] (合成例1)

(片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-1)の合成)

触媒として使用した化合物(24)は特開2003-73412号公報の合成例6に従って合成し、片末端二重結合含有ポリエチレンは同公報実施例9に従って合成した。

[0291] 十分に窒素置換した内容積2000mlのステンレス製オートクレーブに、室温でヘプタン1000mlを装入し、150℃に昇温した。続いてオートクレーブ内をエチレンで30kg/cm<sup>2</sup>G加圧し、温度を維持した。MMAO(東ソーファインケム社製)のヘキサン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/ml)0.5ml(0.5mmol)を圧入し、次いで下記化合物(24)のトルエン溶液(0.0002mmol/ml)0.5ml(0.0001mmol)を圧入し、重合を開始した。エチレンガス雰囲気下、150℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む3リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80℃にて10時間減圧乾燥した。

## [0292] [化29]



[0293] 得られた重合物はホモポリエチレンで、この片末端二重結合含有エチレン系重合体について<sup>1</sup>H-NMR 測定を行ったところ、不純物である両末端飽和ポリエチレンを含む末端メチル基の積分値 $S_A = 3.49$ 、ビニル基の積分値 $S_B = 3.00$ から片末端ビニル基含有率(U)は92%であった。この片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-1)(単体)の<sup>1</sup>H-NMR の測定結果および物性は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.81 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 1.10 – 1.45 (m), 1.93 (m, 2H), 4.80 (dd, 1H,  $J = 9.2, 1.6$  Hz), 4.86 (dd, 1H,  $J = 17.2, 1.6$  Hz), 5.60 – 5.72 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ ) 123°C

$M_w = 1900$ ,  $M_w/M_n = 2.24$  (GPC)

[0294] (合成例2)

(末端エポキシ基含有重合体(E-1)の合成)

500mlセパラブルフラスコに上記片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-1) 100g ( $M_n$ 850として、ビニル基108mmol)、トルエン300g、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 0.85\text{g}$  (2.6mmol)、 $\text{CH}_3(\text{nC}_8\text{H}_{17})\text{NHSO}_3\text{H} \cdot 0.60\text{g}$  (1.3mmol)、およびリン酸0.11g (1.3mmol)を仕込み、攪拌しながら30分間加熱還流し、重合物を完全に溶融させた。内温を90°Cにした後、30%過酸化水素水37g (326mmol)を3時間かけて滴下した後、内温90~92°Cで3時間攪拌した。その後、90°Cに保ったまま25%チオ硫酸ナトリウム水溶液34.4g (54.4mmol)を添加して30分攪拌し、過酸化水素試験紙で反応系内の過酸化水素が完全に分解されたことを確認した。次いで、内温90°Cでジオキサン200gを加え、生成物を晶析させ、固体をろ取りジオキサンで洗浄した。得られた固体を室温下、50%メタノール水溶液中で攪拌、固体をろ取りメタノールで洗浄した。更に当該固体をメタノール400g中で攪拌して、ろ取りメタノールで洗浄した。室温、1~2hPaの減圧下乾燥させることにより、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の白色固体96.3gを得た(収率99%, オレフィン転化率100%)。

[0295] この末端エポキシ基含有重合体(E-1)について $^1\text{H-NMR}$ 測定を行ったところ、不純物である両末端飽和ポリエチレンを含む末端メチル基(シフト値:0.88ppm)の積分値 $S_c = 3.6$ 、エポキシ基付け根のメチレン基とメチン基(シフト値:2.38, 2.66, 2.80 – 2.87 ppm)の積分値 $S_D = 3.0$ 、 $S_E = 0$ から、末端エポキシ基含有率( $E_p$ )は90%であることが分かった。この末端エポキシ基含有重合体(E-1) (単体)の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果および物性は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.92$  Hz), 1.18 – 1.66 (m), 2.38 (dd, 1H,  $J = 2.64, 5.28$  Hz), 2.66 (dd, 1H,  $J = 4.29, 5.28$  Hz) 2.80–2.87 (m, 1H)

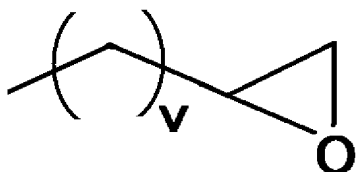
融点 ( $T_m$ ) 121°C

$M_w = 2058$

$M_w/M_n = 1.84$  (GPC)

末端エポキシ基含有重合体(E-1)の構造式:

[0296] [化30]



(25)

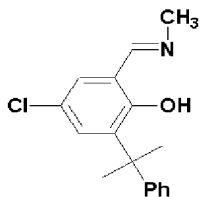
[0297] (合成例3)

(片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-2)の合成)

十分に乾燥、窒素置換した100mlの反応器に、5-クロル-3-クミルサリチルアルデヒド15.4g (56.1mmol)、トルエン60ml、メチルアミン4.42g (40%メタノール溶液、56.9mmol)を仕込み、室温で5時間攪拌した。この反応溶液を減圧濃縮することにより、下記式(26)で示される赤褐色オイル16.0g(収率99%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.71(s,6H), 3.33(s,3H), 7.10-7.44(m,7H), 8.16(s,1H), 13.8(s,1H)

[0298] [化31]



(26)

[0299] 十分に乾燥、アルゴン置換した500mlの反応器に、化合物(26) 12.1g(42.0mmol)とジエチルエーテル150mlを仕込み、 $-78^\circ\text{C}$ に冷却し攪拌した。これにn-ブチルリチウム27.8ml(n-ヘキサン溶液、1.57M、43.7mmol)を30分かけて滴下し、そのままの温度で2時間攪拌した後、ゆっくりと室温まで昇温し、室温でさらに3時間攪拌してリチウム塩を調整した。この溶液を、 $-78^\circ\text{C}$ に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体4.84g(20.8mmol)を含むテトラヒドロフラン溶液150mlに滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら

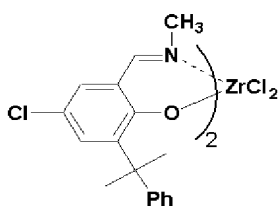


撹拌を続けた。さらに室温で12時間撹拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体を塩化メチレン200mlに溶解し、不溶物をガラスフィルターで除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体をジエチルエーテル80ml、n-ヘキサン150mlで再沈し、減圧乾燥することにより下記式(27)で示される黄色粉末の化合物11.4g(収率75%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1.67(s,6H),1.92(s,6H),2.30(s,6H),7.00–7.60(m,12H),7.70(s,2H),7.79(s,2H)

FD-質量分析:734

[0300] [化32]



(27)

[0301] 十分に窒素置換した内容積1000mlのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン450mlを装入し、室温でプロピレンを100リットル/hrを15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いて80℃に昇温した後、プロピレンを4kg/cm<sup>2</sup>Gに昇圧し、温度を維持した。更にエチレンを8kg/cm<sup>2</sup>Gになるまで導入し、温度を維持した。MMAO(東ソーファインケム社製)のヘキサン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/ml)0.25ml(0.25mmol)を圧入し、ついで化合物(27)のトルエン溶液(0.0003mmol/ml)1.0ml(0.0003mmol)を圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら圧力を保ち、80℃で15分間重合を行った後、5mlのメタノールを圧入することにより重合を停止した。得られたポリマースラリーより溶媒を留去することにより生成物を得た。80℃にて10時間減圧乾燥することにより共重合体38.86gを得た。重合活性は518kg/mmol-Zr・hであり、生成物はポリエチレン換算でMw=1380、Mw/Mn=2.20であり、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した片末端ビニル基含有率は99mol%であった。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.81(t, 3H, J = 6.9 Hz), 1.10 – 1.45 (m), 1.95 (m, 2H), 4.84 (dd, 1H, J = 9.2, 1.6 Hz), 4.91 (dd, 1H, J = 17.2, 1.6 Hz), 5.67 – 5.78 (m, 1H)

融点 (T<sub>m</sub>) 116°C

M<sub>w</sub> = 1490, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2.5 (GPC)

片末端ビニル基含有率 = 99% (<sup>1</sup>H-NMRから計算)。

[0302] (合成例4)

(末端エポキシ基含有重合体(E-2)の合成)

原料を上記ホモポリエチレンに変えた以外は合成例2と同様にしてエポキシ基含有重合体(E-2)を得た。物性は以下の通り。

<sup>1</sup>H-NMR δ (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz), 1.04 – 1.50 (m), 2.38 (dd, 1H, J = 2.6, 5.3 Hz), 2.66 (dd, 1H, J = 4.0, 5.3 Hz), 2.80 – 2.87 (m, 1H)

融点 (T<sub>m</sub>) 119°C

M<sub>w</sub> = 1583, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.84 (GPC)

硬度(針入度) 0.1mm

溶融粘度 86cp (140°C)

軟化点 125°C

5%減量温度 323°C (TGA)

末端エポキシ基含有率 = 98% (<sup>1</sup>H-NMRから計算)。

[0303] (合成例5)

(片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-3)の合成)

[固体成分(A)の調製]

窒素流通下、150°Cで5時間乾燥したシリカ(SiO<sub>2</sub>) 30gを466mLのトルエンに懸濁した後、メチルアルモキサンのトルエン溶液(Al原子換算で3.08mmol/mL) 134.3mLを25°Cで30分かけて滴下した。滴下終了後、30分かけて114°Cまで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60°Cまで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分(A)のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分(A)の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度: 0.150g/mL、Al濃度: 1.179mmol/mLであった。

[0304] [固体触媒成分(B)の調製]

窒素置換した300mLのガラス製フラスコにトルエン150mLを入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分(A)のトルエンスラリー(固体部換算で1.91g)を装入した。次に、化合物(24)のトルエン溶液(Zr原子換算で0.0012mmol/mL)50.0mLを15分かけて滴下し、室温で1時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘプタンで3回洗浄し、ヘプタン100mLを加えて固体触媒成分(B)のヘプタンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(B)のヘプタンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度0.058mmol/mL、Al濃度14.8mmol/mLであった。

十分に窒素置換した内容積1000mlのステンレス製オートクレーブに、ヘプタン450mlを装入し、室温でエチレン100リットル/hrを15分間流通させ、液相及び気相を飽和させた。続いてプロピレンを23NL導入し、80℃に昇温した後、エチレンで8 kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧し、温度を維持した。トリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(アルミニウム原子換算1.00mmol/ml)0.5ml(0.5mmol)を圧入し、ついで上記固体触媒成分(B)をZr原子に換算して0.0001mmolを圧入し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら圧力を保ち、80℃で60分間重合を行った後、5mlのメタノールを圧入することにより重合を停止し、降温後モノマーを脱圧した。得られたポリマースラリーをメタノール2Lと混合攪拌後濾過した。得られた生成物を80℃にて10時間減圧乾燥することによりエチレン-プロピレン共重合体である末端二重結合含有重合体(P-3)53.2gを得た。生成物はMw=1730、Mw/Mn=1.68、融点が108℃、<sup>1</sup>H-NMRで測定したビニル基/ビニレン基/ビニリデン基=78.4/17.6/3.9であった。

[0305] (合成例6)

(片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-4)の合成)

プロピレン導入量を28NLに変えた以外は合成例5と同様に重合を行ない、エチレン-プロピレン共重合体である末端二重結合含有重合体(P-4)41.4gを得た。生成物はMw=1310、Mw/Mn=1.66、融点が97.5℃、<sup>1</sup>H-NMRで測定したビニル基/ビニレン基/ビニリデン基=70.6/24.6/4.8であった。

[0306] (合成例7)

(末端エポキシ基含有重合体(E-3)の合成)

片末端二重結合含有重合体を合成例4で得られた片末端不飽和エチレン-プロピレン共重合体(P-3) (Mw=1730、Mn=994)に変えた以外は合成例2と同様の操作を行い、末端エポキシ基含有重合体(E-3)の白色固体23.9g(オレフィン転化率100%、収率94%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.80-0.88(m), 0.9-1.6 (m), 2.37-2.40 (1H, dd, J = 2.64, 5.28 Hz), 2.50(m), 2.66 (1H, dd, J = 3.96, 5.28 Hz) 2.80 - 2.86 (1H, m), 2.94(m)

Mw=1720 Mw/Mn=1.58(GPC)

融点(Tm) 99.7°C

硬度(針入度) 0.2mm

溶融粘度 32cp (140°C)

軟化点 114.5°C

5%減量温度 334°C (TGA)

[0307] (合成例8)

(末端エポキシ基含有重合体(E-4)の合成)

片末端二重結合含有重合体を合成例5で得られた片末端不飽和エチレン-プロピレン共重合体(P-4) (Mw=1310、Mn=790)に変えた以外は合成例2と同様の操作を行い、末端エポキシ基含有重合体(E-4)の白色固体9.53g(オレフィン転化率100%、収率94%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.80-0.88(m), 0.9-1.6 (m), 2.37-2.40 (1H, dd, J = 2.97, 5.28 Hz), 2.50(m), 2.66 (1H, dd, J = 3.96, 5.28 Hz) 2.80 - 2.86 (1H, m), 2.95(m)

Mw=1470 Mw/Mn=1.54(GPC)

融点(Tm) 73.6°C

溶融粘度 19cp (140°C)

軟化点 101.5°C

5%減量温度 322°C (TGA)

[0308] (実施例1)

( $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-1)の製造)

1000mlセパラブルフラスコに合成例1で得られた片末端二重結合含有重合体(P-1) 100g (Mn 850として、ビニル基108mmol)、トルエン300g、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  1.79g (5.4mmol)、 $\text{CH}_3(\text{nC}_8\text{H}_{17})\text{NHSO}_4$  1.27g (2.7mmol)、りん酸 0.23g (2.7mmol)を仕込み、撹拌しながら30分間加熱還流し、重合物を完全に溶解させた。内温を90℃にした後、30%過酸化水素水37g (326mmol)を3時間かけて滴下した後、内温90〜92℃で3時間撹拌した。反応混合物を $^1\text{H-NMR}$ で測定することにより、末端オレフィンが100%、エポキシ基に変性していることを確認した。その後、90℃に保ったまま25%チオ硫酸ナトリウム水溶液34.4g (54.4mmol)を添加し、30分撹拌した。過酸化物試験紙で反応系内の過酸化物が完全に分解されたことを確認した。内温80℃に冷却後、2-プロパノールを30分かけてゆっくり加えながら生成物を晶析させ、そのスラリー液を65℃で1時間撹拌した後、固体をろ取し、2-プロパノールで洗浄した。得られた固体を室温で、50%メタノール水溶液中で撹拌、固体をろ取しメタノールで洗浄した。更に該固体をメタノール400g中で撹拌して、ろ取しメタノールで洗浄した。60℃、1〜2hPaの減圧下乾燥させることにより一般式(14)においてX、Y両方とも水酸基である重合体(A:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子)、すなわち $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-1)の白色固体106.6gを得た(収率99%、オレフィン転化率100%、エポキシ転化率100%)。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.89(t, 3H, J = 6.9 Hz), 1.05 – 1.84 (m), 3.41 (dd, 1H, J = 5.9, 9.9 Hz), 3.57 – 3.63(m, 2H)

融点(Tm) 122℃

硬度(針入度) 0mm

溶融粘度 214cp (140℃)

軟化点 129℃

5%減量温度 297℃ (TGA)。

#### [0309] (実施例2)

( $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-2)の製造)

原料の片末端二重結合含有エチレン系重合体(P-1)を、片末端二重結合含有エチレン重合体(P-2)に変更した以外は実施例1と同様に反応を行い、一般式(14)

においてX、Y両方とも水酸基である重合体(A:エチレンの重合により形成される基(Mw=1540)、R:水素原子)、すなわち $\alpha$ 、 $\beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-2)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 1.13 – 1.70 (m), 3.41 (dd, 1H, J = 6.9, 10.9 Hz), 3.57 – 3.63 (m, 2H)

融点(Tm) 119°C

硬度(針入度) 0.1mm

軟化点 125.5°C

溶融粘度 84cp (140°C)

5%減量温度 366.4°C (TGA)。

[0310] (実施例3)

(ポリエーテル樹脂の合成例1)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、合成例2で得られた末端エポキシ基含有重合体(E-1) (Mn=1119) 98.6g (88mmol)、ポリエチレングリコール(PEG) 600 (Mn=598) 30.6g (51mmol)、およびトルエン434gを一括挿入し、130°Cまで昇温した。トルエンを蒸留しながら共沸脱水を行った。147gのトルエンを留去後、110°Cまで降温し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を1.4g (9.9mmol) 添加し、11時間反応を行った。その後反応液を790gのメタノール中へ滴下したところ、白色固体が析出した。

[0311] この白色固体をろ過し、ろ残をメタノールで洗浄して乾燥後、108.7gの共重合体(1)を得た。この共重合体(1)について $^1\text{H-NMR}$ 測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体(E-1)由来の末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG600のアルキレン基(シフト値:3.52 – 3.79 ppm)の積分値との比較から、末端エポキシ基含有重合体(E-1):PEG600=2モル:1モルの組成を有する共重合体であることが判明した。 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定からPEG600末端水酸基に結合した炭素(シフト値:61.7 ppm)が存在し、末端エポキシ基含有重合体(E-1)由来の末端メチル基炭素(シフト値:13.8 ppm)の約半分の積分値であることからPEGの片側に末端エポキシ基含有重合体(E-1)が2分子開環重合した重合体であることが判明した。物性は以下の通

りである。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 6H,  $J = 6.6$  Hz), 1.00–1.57 (m), 3.52–3.79 (m, 52H)

$^{13}\text{C-NMR}$ の解析結果を以下に示す。

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ) 13.8, 22.6, 25.6, 29.2, 29.3, 29.6, 29.7, 29.9, 31.9, 33.6, 61.7, 64.7, 69.1, 70.3, 70.5, 70.6, 70.7, 71.1, 72.6, 76.0, 81.3

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$ 。

[0312] (実施例4)

(ポリエーテル樹脂の合成例2)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、PEG600 ( $M_n = 598$ ) 6.13g (10.25mmol)、末端エポキシ基含有重合体 (E-1) ( $M_n = 1119$ ) 19.73g (17.6mmol)、およびトルエン69gを一括挿入し、 $130^\circ\text{C}$ まで昇温し、トルエンを蒸留しながら共沸脱水を行った。19gのトルエンを留去後、 $110^\circ\text{C}$ まで降温し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を0.56g (3.9mmol)添加し7.5時間反応を行い、その後反応液を158gのメタノール中へ滴下したところ、白色固体が析出した。

この白色固体をろ過し、ろ残をメタノールで洗浄して乾燥後、20.1gの共重合体 (2) を得た。この共重合体 (2) について $^1\text{H-NMR}$  測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体 (E-1) 由来の末端メチル基 (シフト値: 0.88 ppm) の積分値とPEG600のアルキレン基 (シフト値: 3.52 – 3.79 ppm) の積分値との比較から、末端エポキシ基含有重合体 (E-1) : PEG600 = 4モル : 1モルの組成を持つポリマーであることが判明した。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 12H,  $J = 6.6$  Hz), 1.00–1.57 (m), 3.52–3.79 (m, 52H)

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$ 。

[0313] (実施例5)

(ポリエーテル樹脂の合成例3)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、17.9g (17.9mmol) のPEG1000 ( $M_n = 1000$ )、および6.7g (35.8mmol) の30wt% KOH水溶液を一括挿入し、 $100^\circ\text{C}$ まで昇温し、脱水を行った。脱水後、 $120^\circ\text{C}$ まで昇温

し、末端エポキシ基含有重合体(E-1) ( $M_n=1119$ )を30.7g (27mmol) 添加し18時間反応を行い、その後120°Cで反応物を取り出し冷却した。

- [0314] 冷却後、得られた固体に蒸留水100mlを加え、塩酸を滴下し中和を行った。中和後、ろ過を行い、ろ液を蒸留水で洗浄し乾燥後、34.8gの白色固体である共重合体(3)を得た。この共重合体(3)について $^1\text{H-NMR}$  測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体(E-1)由来の末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG1000のアルキレン基(シフト値:3.52 – 3.65 ppm)の積分値との比較から、末端エポキシ基含有重合体(E-1):PEG1000=4モル:1モルの組成を持つポリマーであることが判明した。また、原子吸光分析よりK分を1.3重量%含有していることがわかった。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 12H,  $J = 6.6$  Hz), 1.18–1.5 (m), 3.52–3.65 (m, 90H)  
融点( $T_m$ ) 124°C。

- [0315] (実施例6)

(ポリエーテル樹脂の合成例4)

実施例1においてPEG600の代わりにPEG1000を用いた以外は実施例1と同様の方法により反応を行い、共重合体(4)を得た。この共重合体(4)について $^1\text{H-NMR}$  測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体(E-1):PEG1000=2モル:1モルの組成を持つポリマーであることが判明した。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 6H,  $J = 6.6$  Hz), 1.18–1.5 (m), 3.52–3.65 (m, 90H)

- [0316] (実施例7)

(ポリエーテル樹脂の合成例5)

実施例2において末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに末端エポキシ基含有重合体(E-3)を用いた以外は実施例2と同様の方法により反応を行い、共重合体(5)を得た。この共重合体(5)について $^1\text{H-NMR}$  測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体(E-3):PEG600=4モル:1モルの組成を持つポリマーであることが判明した。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.82–0.92 (m), 1.00–1.70 (m), 3.25–3.76 (m)  
融点( $T_m$ ) 108°C



## [0317] (実施例8)

## (ポリウレタン樹脂の合成例)

温度計、攪拌棒、窒素導入管およびコンデンサーを備えたフラスコに、5.03g (8.36mmol) のPEG600 ( $M_n=598$ )、3.5g (ca 0.7mmol) の共重合体(2) ( $M_n=ca\ 5000$ )、40gのトルエンを一括挿入し、130℃まで昇温し、トルエンを蒸留しながら共沸脱水を行った。13gのトルエンを留去後、110℃まで降温し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.58g (9.4mmol)、触媒のジブチルスズジラウレート0.01gを添加し3.5時間反応を行い、その後反応液をエバポレーターで濃縮したところ、9.39gの共重合体(6)を得た。この共重合体(6)は熱可塑性のポリウレタン樹脂であった。この共重合体(6)について $^1\text{H-NMR}$  測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体(E-1)由来の末端メチル基(シフト値:0.86 ppm)の積分値とカーバメート結合の窒素原子に隣接するメチレン基(シフト値:3.10 ppm)の積分値との比較および、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の末端メチル基(シフト値:0.86 ppm)の積分値とカーバメート結合の酸素原子に隣接するメチレン基(シフト値:4.14 ppm)の積分値との比較から、共重合体(2):ヘキサメチレンジイソシアネート:PEG600=1モル:13モル:12モルの組成を持つポリマーであることが判明した。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.86 (t, 12H,  $J=6.6\text{ Hz}$ ), 1.05–1.4 (m), 1.47 (t, 50H,  $J=5.6\text{ Hz}$ ), 3.10 (t, 50H,  $J=5.6\text{ Hz}$ ), 3.4–3.74 (m), 4.14 (t, 50H,  $J=5.6\text{ Hz}$ )

融点( $T_m$ ) 121℃。

## [0318] (実施例9)

原料の末端エポキシ基含有重合体(E-1)は合成例2で合成したものを使用した。

25mlナスフラスコに、デカメチルシクロペンタシロキサン4.18g (11.3mmol)、キシレン3.0g、KOH 0.23gを仕込み、温度120℃に加熱させた。KOHが溶解しているのを確認した後、この溶液に末端エポキシ基含有重合体(E-1)1.0g ( $M_n1100$ として0.89mmol)を加え、120℃で20時間攪拌した。その後、85%リン酸を少量加えて反応を停止させ、冷却した後にアセトンを加えて反応生成物を晶析させた後30分ほど静置して固体を沈殿させ、上澄み液をデカンテーションで除いた。この操作を数回繰り返す、得られた個体を減圧下乾燥させることによりエポキシ転化率100%

で淡黄色固体1.2gを得た。このポリオレフィン含有ポリシロキサン(1)について<sup>29</sup>Si-NMR測定を行ったところ末端シラノール基が存在しないことから末端エポキシ基含有重合体(E-1)由来のポリエチレン鎖(A)とポリシロキサン鎖(B)とがA-B-Aブロック共重合体となっていることが判明した。また、<sup>1</sup>H-NMR測定を行ったところ、末端エポキシ基含有重合体(E-1)由来の末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とジメチルシロキサン由来のメチル基(シフト値:0.07 ppm)の積分値との比較から、シロキサンセグメント数(m)=55であることが判明した。従って、得られたポリオレフィン含有ポリシロキサン(1)は一般式(9)において以下の構造を有するものである。

A:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>:メチル基、G:一般式(10)で表される基(A:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子)、m:55

物性は以下の通り。

<sup>1</sup>H-NMR δ(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 0.07 (s, 332H), 0.89 (t, 6H, J = 6.9 Hz), 1.00 - 1.85 (m), 3.30 (dd, 2H, J = 5.6, 9.6 Hz), 3.58 (m, 4H)

<sup>29</sup>Si-NMR δ(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) -22 ppm

融点(Tm) 122°C

#### [0319] (実施例10)

原料のα,β-ジヒドロキシ重合体(D-1)は実施例1で合成したものを使用した。

25mlナスフラスコに、α,β-ジヒドロキシ重合体(D-1)、1.0g(Mn1100として0.91mmol)、デカメチルシクロペンタシロキサン4.18g(11.3mmol)、オクタン3.0g、CsOH 0.10g(0.67mmol)を仕込み、温度120°Cに加熱させ、20時間攪拌した。その後、85%リン酸を少量加えて反応を停止させ、冷却した後にアセトンを加えて反応生成物を晶析させた後30分ほど静置して固体を沈殿させ、上澄み液をデカンテーションで除いた。この操作を数回繰り返して、得られた個体を減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率100%、シロキサンの平均セグメント数(m)=80のポリオレフィン含有ポリシロキサン(一般式(9)においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>:メチル基、G:一般式(10)で表される基(A:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子)、m:80)の淡黄色固

体1. 3gを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.07 (s, 480H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.9$  Hz), 1.00 – 1.85 (m),  
3.30 (dd, 2H,  $J = 5.6, 9.6$  Hz), 3.58 (m, 4H)

$^{29}\text{Si-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) -22 ppm

融点 (Tm) 120°C。

[0320] (実施例11)

実施例9において、KOHの代わりに85%リン酸を用いた以外は実施例9と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%、シロキサン平均セグメント数(m) = 13のポリオレフィン含有ポリシロキサン(一般式(9))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ :メチル基、G:一般式(10)で表される基(A:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子)、m:13を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.07 (s, 76H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.9$  Hz), 1.00 – 1.85 (m), 3.30 (dd, 2H,  $J = 6.9, 10.9$  Hz), 3.58 (m, 4H)

$^{29}\text{Si-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) -22 ppm

融点 (Tm) 121°C。

[0321] (実施例12)

実施例9において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに末端エポキシ基含有重合体(E-2)を用いた以外は実施例9と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%、シロキサン平均セグメント数(m) = 108のポリオレフィン含有ポリシロキサン(一般式(9))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=1540)、R:水素原子、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ :メチル基、G:一般式(10)で表される基(A:エチレンの重合により形成される基(Mw=1540)、R:水素原子)、m:108を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.07 (s, 646H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.9$  Hz), 1.00 – 1.85 (m), 3.30 (dd, 2H,  $J = 6.9, 10.6$  Hz), 3.58 (m, 4H)

融点 (Tm) 118°C。

[0322] (実施例13)

実施例10において、 $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-1)代わりに、 $\alpha, \beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-2)を用いた以外は実施例10と同様の方法により反応を行い、転化率100%、シロキサンの平均セグメント数( $m$ )=117のポリオレフィン含有ポリシロキサン(一般式(9)においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w=1540$ )、R:水素原子、 $R^5, R^6$ :メチル基、G:一般式(10)で表される基(A:エチレンの重合により形成される基( $M_w=1540$ )、R:水素原子)、 $m$ :117)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.07 (s, 704H), 0.89 (t, 6H,  $J = 6.9$  Hz), 1.00 – 1.85 (m), 3.30 (dd, 2H,  $J = 6.9, 10.6$  Hz), 3.58 (m, 4H)

融点 ( $T_m$ ) 119°C

[0323] (実施例14)

実施例9において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに合成例7で得られた末端エポキシ基含有重合体(E-3)に変えた以外は実施例9と同様の方法により反応を行い、転化率100%、末端エポキシ基含有重合体(E-3)と環状ポリシロキサンの反応により生成したヒドロキシル基の付け根のプロトン(シフト値:3.39 ppm)の積分値とジメチルシロキサン由来のメチル基(シフト値:0.07 ppm)の積分値との比較から、シロキサンの平均セグメント数( $m$ )=9のポリオレフィン含有ポリシロキサン(一般式(9)においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w=1697$ )、R:水素原子、 $R^5, R^6$ :メチル基、G:一般式(10)で表される基(A:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w=1697$ )、R:水素原子)、 $m$ :9)

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.07 (s, 53H), 0.8–1.8 (m), 1.00 – 1.85 (m), 3.39 (dd, 2H,  $J = 6.9, 10.8$  Hz), 3.58 (m, 4H)

融点 ( $T_m$ ) 111°C

[0324] (実施例15)

実施例9において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに合成例8で得られた末端エポキシ基含有重合体(E-4)に変えた以外は実施例9と同様の方法により反応を行い、転化率100%、シロキサンの平均セグメント数( $m$ )=5のポリオレフィン含有ポリシロキサン(一般式(9)においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w=1267$ )、R:水素原子、 $R^5, R^6$ :メチル基、G:一般式(10)で表さ

れる基(A:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基(Mw=1267)、R:水素原子)、m:5)

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.07 (s, 27H), 0.8–1.8 (m), 1.00 – 1.85 (m), 3.39 (dd, 2H, J = 6.9, 10.9 Hz), 3.58 (m, 4H)

融点 (Tm) 105°C

[0325] (実施例16)

原料の末端エポキシ基含有重合体は合成例2で合成した末端エポキシ基含有重合体(E-1)を使用した。

500mLセパラブルフラスコにKOH 16g(245 mmol)、ポリエチレングリコール(平均分子量400) 100g(250 mmol)、トルエン 70gを仕込み、110°Cで30分撹拌した。ついで、この溶液に末端エポキシ基含有重合体(E-1) 50g(Mn 1120として45 mmol)を加え、110°Cにて8時間撹拌した。その後、1モル/L塩酸水溶液を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加えて反応生成物を晶析させた後、固体をろ取した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液とアセトンの混合溶液で撹拌洗浄し、更にアセトン水溶液で1回、アセトンで2回撹拌洗浄した後、固体をろ取した。その後室温にて減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量400))の白色固体60gを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.87 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 0.95–1.58 (m), 3.30 (dd, 1H, J = 7.6, 9.9 Hz), 3.46 (dd, 1H, J = 3.3, 9.9 Hz), 3.53–3.77(m)

融点 (Tm) 121°C

[0326] (実施例17)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに2-メトキシエタノールを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-メトキシエトキシ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.96–1.63 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz), 3.33 (s, 3H), 3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.47–3.54 (m, 2H)  
3.58–3.64(m, 2H) 3.67–3.77 (m, 1H)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3430, 2919, 1474, 1116, 719

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0327] (実施例18)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりにテトラエチレングリコールを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が11-ヒドロキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデシルオキシ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.97–1.60 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.3, 9.9$  Hz), 3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.53–3.77(m, 17H)

融点 ( $T_m$ )  $120^\circ\text{C}$

[0328] (実施例19)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量600のポリエチレングリコールを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量600))を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.96–1.77 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz), 3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.38–3.80 (m)

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0329] (実施例20)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量1000のポリエチレングリコールを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エ

チレンの重合により形成される基 ( $M_w=2015$ )、R: 水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基 (平均分子量1000)) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.95–1.80 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz), 3.46 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.37–3.79 (m)

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0330] (実施例21)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量400のポリプロピレングリコールを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体 (一般式(14)においてA: エチレンの重合により形成される基 ( $M_w=2015$ )、R: 水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリプロピレングリコール基 (平均分子量400)) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.95–1.57 (m), 3.18–3.74 (m), 3.78–3.93 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0331] (実施例22)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量1000のポリプロピレングリコールを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体 (一般式(14)においてA: エチレンの重合により形成される基 ( $M_w=2015$ )、R: 水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリプロピレングリコール基 (平均分子量1000)) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.95–1.58 (m), 3.17–3.73 (m), 3.78–3.93 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

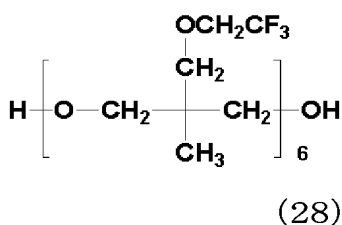
[0332] (実施例23)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに下記(28

)式で表されるPolyFox<sup>TM</sup>636Fluorosurfactant (OMNOVA SOLUTIONS INC.製)を、トルエンの代わりに1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いて反応温度を180℃にした以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がフッ素含有ポリエーテル基)を得た。物性は以下の通り。

<sup>1</sup>H-NMR δ (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 0.88 (t, 3H, J= 6.9 Hz), 1.00–1.70 (m), 3.05–3.85 (m)  
融点(Tm) 121℃

[0333] [化33]



[0334] (実施例24)

実施例16において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりにフェノールを、水酸化カリウムの代わりに炭酸カリウムを用いた以外は実施例16と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がフェノキシ基)を得た。物性は以下の通り。

<sup>1</sup>H-NMR δ (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 0.88 (t, 3H, J= 6.9 Hz), 1.00–1.60 (m), 3.80–3.99 (m, 3H), 6.83–6.88(m, 3H), 7.19–7.24(m, 2H)  
融点 (Tm) = 121℃

[0335] (実施例25)

50mLフラスコに、実施例16で使用したのと同じ末端エポキシ基含有重合体(E-1) 0.85g (Mn 1120として0.75mmol)、ジエタノールアミン 0.50g (4.8 mmol)、トルエン 1.5g を仕込み、120℃にて8時間攪拌した。その後、水を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加え、反応生成物を晶析させ、固体をろ取した。



得られた固体をアセトン水溶液で1回、更にアセトンで3回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。その後、室温にて減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基)の白色固体0.86gを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.95–1.92 (m), 2.38–2.85 (m, 6H), 3.54–3.71 (m, 5H)

融点( $T_m$ ) 121°C

[0336] (実施例26)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりに2-アミノエタノールを用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-ヒドロキシエチルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.97–1.73 (m), 2.50–2.63 (m, 1H), .72–2.88 (m, 3H), 2.62–2.73 (m, 3H)

融点( $T_m$ ) 121°C

[0337] (実施例27)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにアニリンを用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がフェニルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.96–1.62 (m), 3.01 (dd, 1H,  $J = 7.6, 12.9$  Hz), 3.23 (dd, 1H,  $J = 3.3, 12.9$  Hz), 3.73–3.85 (m, 1H), 6.56–6.72 (m, 3H), 7.05–7.17 (m, 2H)

融点( $T_m$ ) 121°C

[0338] (実施例28)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにm-アミノフェノールを用いた以

外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w=2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が3-ヒドロキシフェニルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.97–1.69 (m), 2.98 (dd, 1H,  $J = 8.2, 12.5$  Hz), 3.20 (dd, 1H,  $J = 3.0, 12.5$  Hz), 3.70–3.83 (m, 1H), 6.06–6.27 (m, 3H), 6.96 (t, 1H,  $J = 7.9$  Hz)

融点( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0339] (実施例29)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにp,p'-メチレンジアニリンを用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w=2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が4-(4-アミノフェニルメチル)フェニルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.95–1.61 (m), 2.98 (dd, 1H,  $J = 7.6, 12.9$  Hz), 3.20 (dd, 1H,  $J = 4.0, 12.9$  Hz), 3.72 (s, 2H), 3.60–3.74 (m, 1H), 6.50–6.59 (m, 4H), 6.88–6.98 (m, 4H)

融点( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0340] (実施例30)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにエチレンジアミンを用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w=2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-アミノエチルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.96–1.61 (m), 3.05–3.97 (m, 7H)

融点( $T_m$ )  $121^\circ\text{C}$

[0341] (実施例31)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにトリエチレントトラミンを用いた以

外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が8-アミノ-3, 6-ジアザオクチルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 0.92–1.57 (m), 3.03–3.94 (m, 15H)  
融点 (Tm) 122°C

[0342] (実施例32)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにテトラエチレンペンタミンを用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が11-アミノ-3, 6, 9-トリアザウンデシルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz), 0.94–1.63 (m), 2.92–3.85 (m, 19H)  
融点 (Tm) 123°C

[0343] (実施例33)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりにトリス(2-アミノエチル)アミンを用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がN, N-ビス(2-アミノエチル)-2-アミノエチルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 0.93–1.65 (m), 2.82–3.65 (m, 15H)  
融点 (Tm) 120°C

[0344] (実施例34)

実施例25において、ジエタノールアミンの代わりに分子量約400のポリオキシプロピレンジアミン(両末端がアミンのポリオキシプロピレン、ジェファーマミンD400(登録商標))を用いて反応温度を150°Cとした以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=2015)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方

が  $\omega$ -アミノ(ポリオキシプロピレン)アミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.96–1.83 (m), 3.24–3.92 (m)

融点 ( $T_m$ ) 121°C

[0345] (実施例35)

50mLフラスコに、実施例17で得られた重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基 ( $M_w = 2015$ ), R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-メトキシエトキシ基) 828 mgと無水コハク酸695mg、ピリジン417mg、トルエン5.0gを仕込み、110°Cにて6時間攪拌した。その後、1N塩酸を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加え、反応生成物を晶析させ、固体をろ取した。得られた固体をアセトン水溶液で2回、更にアセトンで3回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。その後、室温にて減圧下乾燥させることにより、水酸基転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基 ( $M_w = 2015$ ), R:水素原子、X、Yの一方が3-カルボキシプロピオニルオキシ基、他方が2-メトキシエトキシ基)の固体727mgを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.96–1.62 (m), 2.61 (s, 4H), 3.34 (s, 3H), 3.46–3.58 (m, 6H), 4.92–5.04 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ ) 121°C

[0346] (実施例36)

25mLフラスコに、実施例16で得られた重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基 ( $M_w = 2015$ ), R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-メトキシエトキシ基) 204mgとn-ノナン酸 2.2 gを仕込み、150°Cにて8時間攪拌した。水を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加え、反応生成物を晶析させ、固体をろ取した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液とアセトンの混合溶液で攪拌洗浄し、更にアセトン水溶液で2回、アセトンで3回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。室温にて減圧下乾燥させることにより、水酸基転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基 ( $M_w = 2015$ ), R:水素原子、X、Yの一方がノナノイルオキシ基、他方が2-メトキシエトキシ基)の固体186 mgを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.95–1.73 (m), 2.26 (t, 2H,  $J = 7.3$  Hz), 3.32 (s, 3H), 3.43–3.62 (m, 6H), 4.90–5.03 (m, 1H)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2905, 1739, 1471, 1168, 719

融点 ( $T_m$ )  $117^\circ\text{C}$

[0347] (実施例37)

実施例36においてn-ノナン酸の代わりにパーフルオロオクタン酸を用いた以外は実施例36と同様の方法により反応を行い、水酸基転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方がパーフルオロオクタノイルオキシ基、他方が2-メトキシエトキシ基)の固体を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.97–1.78 (m), 3.31 (s, 3H), 3.44–3.62 (m, 6H), 5.12–5.25 (m, 1H)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2961, 1780, 1460, 1217, 719

融点 ( $T_m$ )  $120^\circ\text{C}$

[0348] (実施例38)

原料の末端エポキシ基含有重合体は合成例4で合成した末端エポキシ基含有重合体(E-2)を使用した。

500 mLセパラブルフラスコにKOH 16g(245 mmol)、ポリエチレングリコール(平均分子量400) 100g(250 mmol)、トルエン70gを仕込み、 $110^\circ\text{C}$ で30分攪拌した。ついで、この溶液に末端エポキシ基含有重合体(E-2) 38.7g( $M_n 860$ として45 mmol)を加え、 $110^\circ\text{C}$ にて8時間攪拌した。その後、1モル/L塩酸水溶液を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加えて反応生成物を晶析させた後、固体をろ取した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液とアセトンの混合溶液で攪拌洗浄し、更にアセトン水溶液で1回、アセトンで2回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。室温にて減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 1540$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量400))の白色固体50gを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.95–1.78 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz), 3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.50–3.78(m)

融点 ( $T_m$ ) 118°C

[0349] (実施例39)

実施例38において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに2-メトキシエタノールを用いた以外は実施例38と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 1540$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-メトキシエトキシ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.95–1.78 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz), 3.34 (s, 3H), 3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.47–3.55 (m, 2H) 3.57–3.64 (m, 2H) 3.66–3.78 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ ) 119°C

[0350] (実施例40)

実施例38において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量600のポリエチレングリコールを用いた以外は実施例38と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 1540$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量600))を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.95–1.56 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz), 3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.50–3.77 (m)

融点 ( $T_m$ ) 118°C

[0351] (実施例41)

実施例38において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量1000のポリエチレングリコールを用いた以外は実施例38と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 1540$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量1000))を得た。物性は以下の通

り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 1.05–1.57 (m), 3.17–3.72 (m), 3.79–3.92 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ ) 119°C

[0352] (実施例42)

実施例38において、平均分子量400のポリエチレングリコールの代わりにジプロピレングリコールを用いた以外は実施例38と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基 ( $M_w = 1540$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-メチル-5-ヒドロキシ-3-オキサヘキシル基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.97–1.57 (m), 3.18–3.77 (m, 8H), 3.81–3.95 (m, 1H)

融点 ( $T_m$ ) 119°C

[0353] (実施例43)

50mLフラスコに、実施例38で使用したのと同じ末端エポキシ基含有重合体(E-2) 0.65g ( $M_n$  860として0.75mmol)、ジエタノールアミン 0.50g(4.8mmol)、トルエン 1.5gを仕込み、120°Cにて8時間攪拌した。その後、水を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加え、反応生成物を晶析させ、固体をろ取した。得られた固体をアセトン水溶液で1回、更にアセトンで3回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。

室温にて減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14)においてA:エチレンの重合により形成される基 ( $M_w = 1540$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基)の白色固体0.67gを得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz), 0.94–1.57 (m), 2.49 (dd, 1H,  $J = 9.2, 13.5$  Hz), 2.58–2.88 (m, 5H), 3.53–3.78 (m, 5H)

融点 ( $T_m$ ) 118°C

[0354] (実施例44)

実施例43において、ジエタノールアミンの代わりにエチレンジアミンを用いた以外

は実施例43と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=1540)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が2-アミノエチルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 0.95–1.60 (m), 3.28–4.27 (m, 7H)  
融点(Tm) 120°C

[0355] (実施例45)

実施例43において、ジエタノールアミンの代わりにトリエチレンテトラミンを用いた以外は実施例43と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=1540)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が8-アミノ-3, 6-ジアザオクチルアミノ基)を得た。

物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 0.96–1.73 (m), 2.85–4.20 (m, 15H)  
融点(Tm) 120 °C

[0356] (実施例46)

実施例43において、ジエタノールアミンの代わりにペンタエチレンヘキサミンを用いた以外は実施例43と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基(Mw=1540)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方が14-アミノ-3, 6, 9, 12-テトラアザテトラデシルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 0.94–1.57 (m), 2.60–3.87 (m, 23H)  
融点(Tm) 119 °C

[0357] (実施例47)

実施例19において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに末端エポキシ基含有重合体(E-3)を用いた以外は実施例19と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基(Mw=1687)、R:水素原子、X、Yの一方が水酸



基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量600))を得た。物性は以下の通り。  
。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.77–0.92 (m), 0.95–1.60 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.6, 9.9$  Hz),  
3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.51–3.88 (m)

融点 ( $T_m$ )  $109^\circ\text{C}$

[0358] (実施例48)

実施例25において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに末端エポキシ基含有重合体(E-3)を用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w = 1687$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.82–0.93 (m), 0.95–1.70 (m), 2.46 (dd, 1H,  $J = 9.6, 13.2$  Hz), 2.61 (dd, 1H,  $J = 3.0, 13.2$  Hz), 2.65–2.86 (m, 4H), 3.54–3.72 (m, 5H)

融点 ( $T_m$ )  $109^\circ\text{C}$

[0359] (実施例49)

実施例19において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに末端エポキシ基含有重合体(E-4)を用いた以外は実施例19と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w = 1267$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基(平均分子量600))を得た。物性は以下の通り

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.82–0.93 (m), 0.95–1.65 (m), 3.30 (dd, 1H,  $J = 7.3, 9.9$  Hz),  
3.47 (dd, 1H,  $J = 3.3, 9.9$  Hz), 3.50–3.78 (m)

融点 ( $T_m$ )  $52^\circ\text{C}$

[0360] (実施例50)

実施例25において、末端エポキシ基含有重合体(E-1)の代わりに末端エポキシ基含有重合体(E-4)を用いた以外は実施例25と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率100%で、対応する重合体(一般式(14))においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w = 1267$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸

基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.80–0.90 (m), 0.90–1.56 (m), 2.46 (dd, 1H,  $J = 9.2, 13.5$  Hz), 2.61 (dd, 1H,  $J = 3.3, 13.5$  Hz), 2.61–2.84 (m, 4H), 3.58–3.68 (m, 5H)

融点 ( $T_m$ )  $81^\circ\text{C}$

[0361] (実施例51)

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた500mLフラスコに、実施例1で得られた $\alpha$ ,  $\beta$ -ジヒドロキシ重合体(D-1) 10g、トルエン 80gを仕込み、攪拌しながら $125^\circ\text{C}$ のオイルバスで加熱し、固体を完全に溶解した。 $90^\circ\text{C}$ まで冷却後、予め5.0gの水に溶解した148mgの85%KOHをフラスコに加え、還流条件で2時間混合した。その後、フラスコ内温度を $120^\circ\text{C}$ まで徐々に上げながら、水及びトルエンを留去した。さらに、フラスコ内にわずかな窒素を供給しながらフラスコ内を減圧とすることで、フラスコ内の水及びトルエンを完全に留去した。室温まで冷却後、フラスコ内で凝固した固体を砕き取り出した。

加熱装置、攪拌装置、温度計、圧力計、安全弁を備えたステンレス製1.5L加圧反応器に、得られた固体全量及び脱水トルエン 200gを仕込み、気相を窒素に置換した後、攪拌しながら $100^\circ\text{C}$ まで昇温した。30分後、エチレンオキサイド 11.8gを加え、3時間かけて徐々に $130^\circ\text{C}$ まで昇温した。さらに7時間、 $130^\circ\text{C}$ で保った後、室温まで冷却し、スラリー液を得た。スラリー液からトルエンを留去することにより一般式(14)においてX、Y両方ともポリエチレングリコール基である共重合体(7) (A:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子) 19.5gを得た。得られた重合体の $^1\text{H-NMR}$ 分析より、一般式(14)においてポリエチレン基Aの末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG部分のアルキレン基(シフト値:3.34 – 3.72 ppm)の積分値との比較から、エチレングリコールユニットがXとY合わせて平均26個結合していることが分かった。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (3H, t,  $J = 6.75$  Hz), 1.04 – 1.66 (m), 3.34 – 3.72 (m)

融点 ( $T_m$ )  $120^\circ\text{C}$

[0362] (実施例52)

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた500mLフラスコに、実施例25で

得られた重合体(一般式(14))においてA:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子、X、Yの一方が水酸基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基) 20.0g、トルエン100gを仕込み、攪拌しながら125°Cのオイルバスで加熱し、固体を完全に溶解した。90°Cまで冷却後、予め5.0gの水に溶解した411mgの85%KOHをフラスコに加え、還流条件で2時間混合した。その後、フラスコ内温度を120°Cまで徐々に上げながら、水及びトルエンを留去した。さらに、フラスコ内にわずかな窒素を供給しながらフラスコ内を減圧とし、さらに内温を150°Cまで昇温後、4時間保ち、フラスコ内の水及びトルエンをさらに留去した。室温まで冷却後、フラスコ内で凝固した固体を砕き、取り出した。

加熱装置、攪拌装置、温度計、圧力計、安全弁を備えたステンレス製1.5L加圧反応器に、得られた固体のうち18.0g及び脱水トルエン200gを仕込み、気相を窒素に置換した後、攪拌しながら130°Cまで昇温した。30分後、エチレンオキサイド18.0gを加え、さらに5時間、130°Cで保った後、室温まで冷却し、スラリー液を得た。スラリー液を濾別し、トルエン溶液と、固体を得た。

トルエン溶液からトルエンを留去、乾燥することにより、一般式(14)においてX、Yの一方がポリエチレングリコール基、他方が部分構造式(16)(式(16))において、 $R^8$ 、 $R^9$ 両方ともポリエチレングリコール基で表されるアミノ基である重合体(A:エチレンの重合により形成される基( $M_w = 2015$ )、R:水素原子) 7.7gを得た。得られた重合体の $^1H$ -NMR分析より、ポリオレフィン基Aの末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG部分のアルキレン基(シフト値:3.33 - 3.72 ppm)の積分値との比較から、エチレングリコールユニットが、XまたはYと $R^8$ と $R^9$ あわせて平均31個結合していることが分かった。当該重合体0.2gを水3.8gに混合し、沸騰させながら10分間攪拌後、さらに超音波を用いて10分攪拌し、室温まで冷却したところ透明なミセルが得られた。ハネウエル社製マイクロトラックJPAを用いて平均粒径を測定したところ平均ミセル粒径は15nmであった。

$^1H$ -NMR  $\delta$  ( $C_2D_2Cl_4$ ) 0.88 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz), 1.06 - 1.50 (m), 2.80 - 3.20 (m), 3.33 - 3.72 (m)

融点( $T_m$ ) 73°C

トルエンに溶解しなかった固体からトルエンを乾燥することにより、トルエン溶液から得られた重合体と同様の構造を有する重合体(一般式(14))においてX、Yの一方がポリエチレングリコール基、他方が部分構造式(16)において $R^8$ 、 $R^9$ 両方ともポリエチレングリコール基であるアミノ基である共重合体(8)(A:エチレンの重合により形成される基、R:水素原子またはメチル基)24.4gを得た。得られた重合体の $^1\text{H-NMR}$ 分析より、ポリオレフィン基Aの末端メチル基(シフト値:0.88 ppm)の積分値とPEG部分のアルキレン基(シフト値:3.32 – 3.69 ppm)の積分値との比較から、エチレングリコールユニットが、XまたはYと $R^8$ と $R^9$ あわせて平均25個結合していることが分かった。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88 (3H, t,  $J=6.8$  Hz), 1.04 – 1.50 (m), 2.80 – 3.20 (m), 3.32 – 3.69 (m)

融点( $T_m$ ) 116°C

[0363] (実施例53)

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた500mLフラスコに、実施例48で得られた重合体(一般式(14))においてA:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w=1687$ )、R:水素原子またはメチル基、X、Yの一方が水酸基、他方がビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基)19.1g、トルエン150gを仕込み、攪拌しながら125°Cのオイルバスで加熱し、固体を完全に溶解した。90°Cまで冷却後、予め5.0gの水に溶解した330mgの85%KOHをフラスコに加え、還流条件で2時間混合した。その後、フラスコ内温度を120°Cまで徐々に上げながら、水及びトルエンを留去した。さらに、フラスコ内にわずかな窒素を供給しながらフラスコ内を減圧とし、さらに内温を150°Cまで昇温後、4時間保ち、フラスコ内の水及びトルエンをさらに留去した。室温まで冷却後、フラスコ内で凝固した固体を砕き、取り出した。

加熱装置、攪拌装置、温度計、圧力計、安全弁を備えたステンレス製1.5L加圧反応器に、得られた固体のうち18.4g及び脱水トルエン200gを仕込み、気相を窒素に置換した後、攪拌しながら130°Cまで昇温した。30分後、エチレンオキサイド18.4gを加え、さらに3時間、130°Cで保った後、室温まで冷却し、スラリー液を得た。スラリー液を濾別し、トルエン溶液と、固体を得た。

トルエン溶液からトルエンを留去、乾燥することにより、一般式(14)においてX、Y

の一方がポリエチレングリコール基、他方が部分構造式(16) (式(16)において、 $R^8$ 、 $R^9$ 両方ともポリエチレングリコール基)で表されるアミノ基である重合体(A:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w=1687$ )、R:水素原子またはメチル基) 12.4gを得た。得られた重合体の $^1H$ -NMR分析より、ポリオレフィン基A、Rのメチル基及びメチレン基(シフト値:0.84-0.91 ppm(メチル基)、1.08-1.51 ppm(メチレン基))の積分値とPEG部分のアルキレン基(シフト値:3.33 - 3.72 ppm)の積分値との比較から、ポリオレフィンブロックとポリエチレングリコールブロックの重量比は、34:66であった。当該重合体0.2gを水0.8gに混合し80°Cで10分間攪拌後、さらに超音波を用いて10分攪拌し、室温まで冷却したところ透明なミセルが得られた。ハネウエル社製マイクロトラックUPAを用いて平均粒径を測定したところ平均ミセル粒径は20nmであった。

$^1H$ -NMR  $\delta$  ( $C_2D_2Cl_4$ ) 0.84-0.91 (m), 1.08 - 1.51 (m), 2.80 - 3.20 (m), 3.33 - 3.72 (m)

融点 ( $T_m$ ) 67°C

トルエンに溶解しなかった固体からトルエンを乾燥することにより、トルエン溶液から得られた重合体と同様の構造を有する重合体(一般式(14)においてX、Yの一方がポリエチレングリコール基、他方が部分構造式(16)において $R^8$ 、 $R^9$ 両方ともポリエチレングリコール基であるアミノ基である重合体(A:エチレンとプロピレンの共重合により形成される基( $M_w=1687$ )、R:水素原子またはメチル基)) 19.6gを得た。得られた重合体の $^1H$ -NMR分析より、ポリオレフィン基A、Rのメチル基およびメチレン基(シフト値:0.85-0.92 ppm(メチル基)、1.09-1.51 ppm(メチレン基))の積分値とPEG部分のアルキレン基(シフト値:3.33 - 3.73 ppm)の積分値との比較から、ポリオレフィンブロックとポリエチレングリコールブロックの重量比は、62:38であった。

$^1H$ -NMR  $\delta$  ( $C_2D_2Cl_4$ ) 0.85-0.92 (m), 1.09 - 1.51 (m), 2.70 - 3.00 (m), 3.33 - 3.73 (m)

融点 ( $T_m$ ) 106°C

[0364] (実施例54)

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた30mLフラスコに、実施例51で

合成した共重合体(7) 2.0g、トルエン10gと、フタル酸ジクロライド0.2gを加えた。窒素微加圧条件下、4時間還流させた。その後、トルエンを留去しながら150℃で4時間攪拌した後、さらに減圧条件で溶媒及び発生する気体を除きながら2時間攪拌し、反応器内に一般式(14)においてX、Y両方ともポリエチレングリコール基である重合体の、ポリエチレングリコール基末端の水酸基をさらにジカルボン酸でポリエステル化した重合体2.1gを得た。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 0.88(t, J = 6.8 Hz), 1.13–1.50(m), 3.31–3.79(m), 4.42(t, J = 5.3 Hz), 7.48–7.52(m), 7.69–7.73(m)

融点(Tm) 119℃

[0365] (実施例55)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価1)

LLDPE(三井化学エボリュースP2320)45gに、実施例3で得られた共重合体(1) 5g(添加量10質量%)、およびアルカリ塩として過塩素酸ナトリウム一水和物0.10gを添加して、東洋精機製作所製の4C150-01型ラボプラストミルにより180℃で10分間混練し、混練物を取り出した。

次に上記混練物を熱プレス成型した。成形は、真空熱プレス機で170℃に加熱しながら3分間加圧し、その後取り出して室温まで急冷する方法で行い、130mm  $\phi$   $\times$  0.5mmの評価用熱プレスシートを得た。

得られた熱プレスシートを、室温23 $\pm$ 2℃、湿度50 $\pm$ 5%RHに制御された恒温恒湿室に24h放置し、印加電圧500Vで表面抵抗値を測定したところ、6.42 $\times$ 10<sup>12</sup>Ωであった。また水の接触角は70°であった。

[0366] (比較例1)

対比として、LLDPE単独、LLDPEと過塩素酸ナトリウム(対ポリマー0.2質量%)、LLDPEと過塩素酸ナトリウム(対ポリマー0.2質量%)と実施例3で用いたPEG600(対ポリマー全体の10質量%)の場合についても評価した。その結果、全てのケースで表面抵抗は10<sup>16</sup>Ωのオーダーであり、PEG600を混練したものは不均一な成形体しか得られなかった。

[0367] (実施例56)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価2)

共重合体(1)の代わりに実施例4で得られた共重合体(2)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物を0.15g使用したこと以外は実施例5と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $2.91 \times 10^{11} \Omega$ であった。また水の接触角は $52^\circ$ であった。

[0368] (実施例57)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価3)

共重合体(1)の代わりに実施例6で得られた共重合体(4)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物の代わりに酢酸カリウムを0.15g使用したこと以外は実施例55と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $1.37 \times 10^{11} \Omega$ であった。また水の接触角は $53^\circ$ であった。

[0369] (実施例58)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価4)

LLDPE(三井化学エボリユーSP2320)45gと実施例6で得られた共重合体(4)5g(添加量10質量%)を東洋精機製作所製の4C150-01型ラボプラストミルにより $180^\circ\text{C}$ で10分間混練した後、アルカリ塩として過塩素酸ナトリウム一水和物0.10gを添加して1分間混練し、混練物を取り出した。

熱プレス成型および表面抵抗値測定は実施例55と同様の方法で行った結果、表面抵抗値は $8.01 \times 10^{10} \Omega$ であった。また水の接触角は $56^\circ$ であった。

[0370] (実施例59)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価5)

共重合体(1)の代わりに実施例7で得られた共重合体(5)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物の代わりに酢酸カリウムを0.15g使用したこと以外は実施例55と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $1.91 \times 10^{12} \Omega$ であった。また水の接触角は $79^\circ$ であった。

[0371] (実施例60)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価6)

共重合体(1)の代わりに実施例51で得られた共重合体(7)を使用し、過塩素酸ナ

トリウム一水和物の代わりに酢酸カリウムを0.15g使用したこと以外は実施例55と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $1.47 \times 10^{11} \Omega$ であった。また水の接触角は $31^\circ$ であった。

[0372] (実施例61)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価7)

共重合体(1)の代わりに実施例52で得られた共重合体(8)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物の代わりに酢酸カリウムを0.15g使用したこと以外は実施例55と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $1.11 \times 10^9 \Omega$ であった。また水の接触角は $18^\circ$ であった。

[0373] (実施例62)

(LLDPE樹脂中での帯電防止性評価8)

共重合体(1)の代わりに実施例8で得られた共重合体(6)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物を0.15g使用したこと以外は実施例55と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $2.56 \times 10^{13} \Omega$ であった。また水の接触角は $64^\circ$ であった。

[0374] (実施例63)

(ポリプロピレン樹脂中での帯電防止性評価)

ポリプロピレン(三井化学ホモPPグレードF107BV)22.5gに実施例5で得た共重合体(3)2.5g(添加量10%)、安定剤としてIRGANOX1010(長瀬産業社製)を1000ppm、IRGAFOS168(長瀬産業社製)を1000ppm、およびステアaryl酸カルシウム500ppmを添加して、東洋精機製作所製の4C150-01型ラボプラストミルにより $200^\circ\text{C}$ で5分間混練して、混練物を取り出した。

次に上記混練物を熱プレス成型した。成形は、熱プレス機で $200^\circ\text{C}$ に加熱しながら $9.8\text{MPa}$ ( $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ )で5分間加圧し、その後5分間で $2.45\text{MPa}$ ( $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ )に加圧しながら室温まで急冷する方法で行い、 $95\text{mm} \times 95\text{mm} \times 3\text{mm}$ の評価用熱プレスシートを得た。

得られた熱プレスシートを室温 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ に制御された恒温恒湿室に24h放置し、印加電圧500Vで表面抵抗値を測定したところ $8.76 \times 10^{12} \Omega$ で



あった。また水の接触角を測定したところ、 $63.5^{\circ}$ であった。

[0375] (比較例2)

共重合体(1)の代わりに市販のポリエーテルエステルアミド共重合体(チバスペシャリティケミカルズ製イルガスタットP18)を使用し、過塩素酸ナトリウム一水和物を使用しないこと以外は実施例55と同様の方法により評価用熱プレスシートを作成し、評価を行ったところ、表面抵抗値は $3.67 \times 10^{14} \Omega$ であった。また水の接触角は $95^{\circ}$ であった。

[0376] (実施例64)

実施例40で得られた重合体を $150^{\circ}\text{C}$ にて溶融し、36%塩酸水 40部を攪拌しながら中和した。 $90^{\circ}\text{C}$ の蒸留水 500部中にT. K. ホモミクサーMARKII(特殊機化工(株)社製)にて5000rpmにて攪拌しながら中和した溶融物を徐々に滴下することで、白色透明のエマルション組成物を得た。得たエマルション組成物を以下の項目に関して測定した。

1. 分散体の分散状態

100メッシュの金網に分散液を通過させることにより調べた。その評価結果を表-1に示す。

2. エマルション組成物の粒子径( $\mu\text{m}$ )

マイクロトラックUPA(HONEYWELL社製)にて、体積50%平均粒子径を測定したその評価結果を表1に示す。

3. 耐摩擦性A(インキ組成物)

[0377] カチオン性アクリルエマルションを下記方法により製造した。

蒸留水 200.0部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 0.1部を反応容器に仕込み、窒素気流下で $70^{\circ}\text{C}$ に昇温し、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩 0.6部を添加した。これとは別に、メチルメタアクリレート 64.0部、n-ブチルアクリレート 20.0部、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライド4級塩 16.0部を蒸留水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。続けて2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)

二塩酸塩 0.1部を添加し、さらに同温度で3時間保持して重合を完結させた。その結果、カチオン性アクリルエマルションを得た。

- [0378] 下記実施例64～67、に記すエマルション組成物10部及び上記方法で得たカチオン性アクリルエマルション 100部、チタンホワイト顔料分散体を30部混合し、インク組成物として調整した。本組成物を30×150mmのライナー紙上に膜厚が5  $\mu$ mとなるように塗工し、120℃にて1分間乾燥した。学振型堅牢度摩擦試験機を用い、荷重を20gfに設定し、100回同一個所をこすり、インキの剥落状態を観測した。評価結果を表-1に示す。

#### 4. 耐摩擦性B(コーティング剤組成物)

下記実施例64～67に記すエマルション組成物5部及び上記方法で得たカチオン性アクリルエマルション 100部を混合し潤滑剤コーティング剤を調整した。本組成物を70×150mmの金属板(ジンコート テストピース社製)上に膜厚が3  $\mu$ mとなるように塗工し、120℃にて1分間乾燥した。直径10mmのステンレス製鋼球を用い、荷重を500gfに設定し、50回同一個所をこすり、その耐摩擦係数を測定した。

これら評価の結果を表-1に示す。

- [0379] (実施例65)

実施例41で得られた重合体を150℃にて溶融し、36%塩酸水 40部を攪拌しながら中和した。90℃の蒸留水 500部中にT. K. ホモミクサーMARKII(特殊機化工(株)社製)にて5000rpmにて攪拌しながら中和した溶融物を徐々に滴下することで、白色透明のエマルション組成物を得た。得たエマルション組成物を実施例64の評価項目に関して測定した。評価の結果を表1に示す。

- [0380] (実施例66)

実施例45で得られた重合体を150℃にて溶融し、36%塩酸水 40部を攪拌しながら中和した。90℃の蒸留水 500部中にT. K. ホモミクサーMARKII(特殊機化工(株)社製)にて5000rpmにて攪拌しながら中和した溶融物を徐々に滴下することで、茶褐色のエマルション組成物を得た。得たエマルション組成物を実施例64の評価項目に関して測定した。評価の結果を表1に示す。

- [0381] (実施例67)

実施例46で得られた重合体を150℃にて溶融し、36%塩酸水 40部を攪拌しながら中和した。90℃の蒸留水500部中にT. K. ホモミクサーMARKII(特殊機化工(株)社製)にて5000rpmにて攪拌しながら中和した溶融物を徐々に滴下することで、茶褐色のエマルジョン組成物を得た。得られたエマルジョン組成物を実施例64の評価項目に関して測定した。評価の結果を表1に示す。

[0382] [表1]

表1

	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67
A分子量(Mw)	1540	1540	1540	1540
ポリアルキレングリコール基	PEG600	PEG1000		
窒素含有置換基			トリエチレンテトラミン	ペンタエチレンヘキサミン
分散状態	○	○	○	○
粒子径 (μm)	10.5	5.2	8.2	6.4
耐摩擦性A	○	○	○	○
耐摩擦性B	○	○	○	○

[0383] 分散状態 : ○均一に分散している。 ×攪拌しても分散しない。

耐摩擦性A: ○インキ剥がれが2%未満。 ×インキ剥がれが2%以上。

耐摩擦性B: ○摩擦係数0.1未満。 ×摩擦係数0.1以上、

#### 産業上の利用可能性

[0384] 本発明により提供が可能となった新規な重合体、および該重合体を含有してなる組成物は、特に帯電防止剤として有用である。また該重合体を含有してなる樹脂組成物は、帯電防止が要求される成形物、あるいは良好な塗装性・印刷性が要求される成形物に有用である。

[0385] 本発明により提供されるポリオレフィン含有ポリシロキサンは、例えば、従来の材料より化粧もち、油成分へ相溶性を向上させ、化粧料としての使用感に優れ、特にメイクアップ化粧料添加剤として有用である。

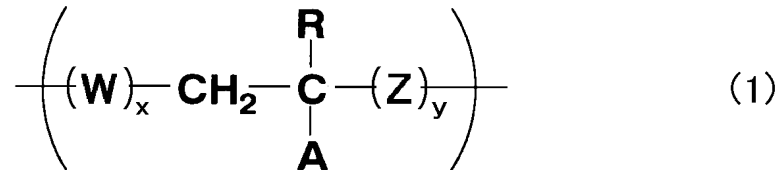
[0386] 本発明によれば、従来の材料より耐熱性の高いワックス系材料として塗料改質剤、艶出し剤、天然ワックス用配合剤として有用であり、また、樹脂の成型加工性改良剤として樹脂成型用離型剤、ゴム加工助剤、繊維加工助剤として有用である重合体が提供される。

[0387] 更に本発明によれば、紙質向上剤、インキ用耐摩耗性向上剤、ホットメルト添加剤、電気絶縁剤、ポリオレフィンフィルム用防曇剤、油性化合物用増粘剤（ゲル化剤）、脂質小胞用材料、ポリオレフィンの親水化剤、撥水化剤、農薬製剤等の成型助剤、帯電防止剤、トナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤、エマルション組成物としても有用である重合体が提供される。

## 請求の範囲

- [1] 少なくとも下記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体。

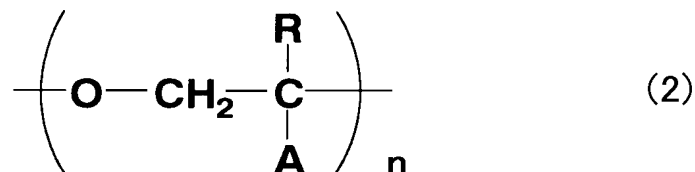
[化1]



(式中、Aは、炭素数2〜20のオレフィンの重合体であって重量平均分子量が400〜500,000のものを表し、Rは水素原子、または炭素数1〜18のアルキル基あるいはアラルキル基を表し、WおよびZは、それぞれ独立に、酸素原子、NH基、硫黄原子を表し、xおよびyは0または1を表し、少なくとも一方は1である。)

- [2] 前記一般式(1)で表される構造単位が下記一般式(2)で表される構造単位であることを特徴とする請求項1に記載の重合体(I)。

[化2]

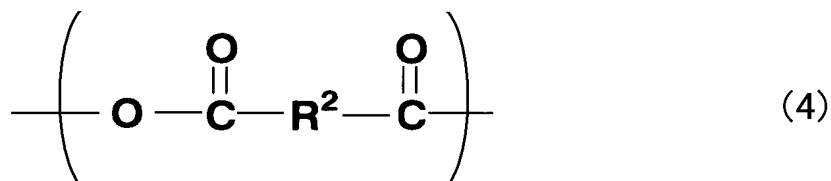


(式中、AおよびRは、式(1)で定義したとおりであり、nは1以上の整数を表す。)

- [3] 前記一般式(2)で表される構造単位を有する重合体であって、両末端が水酸基であることを特徴とする請求項2に記載の重合体。

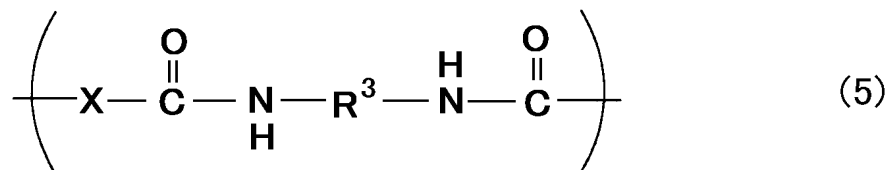
- [4] 前記(2)で表される構造単位と、下記一般式(4)、(5)および(6)で表される構造単位から選ばれた少なくとも1種を繰り返し単位として含有する請求項2に記載の重合体。

[化3]



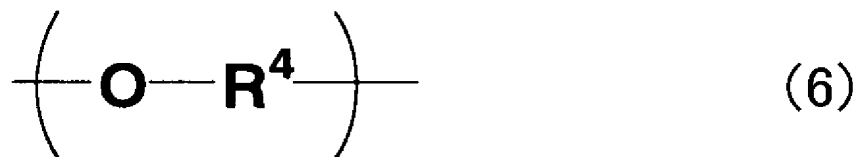
(式中、 $\text{R}^2$ はヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。)

[化4]



(式中、Xは酸素原子またはNH基を表し、 $\text{R}^3$ はヘテロ原子を含有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。)

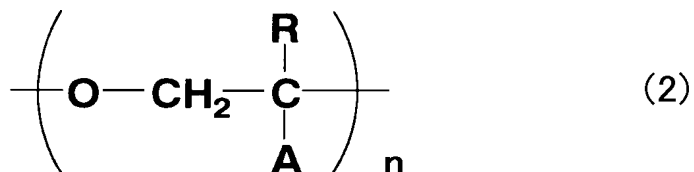
[化5]



(式中、 $\text{R}^4$ はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。)

[5] 下記一般式(2)で表される構造単位を含むポリシロキサン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の重合体(II)。

[化6]

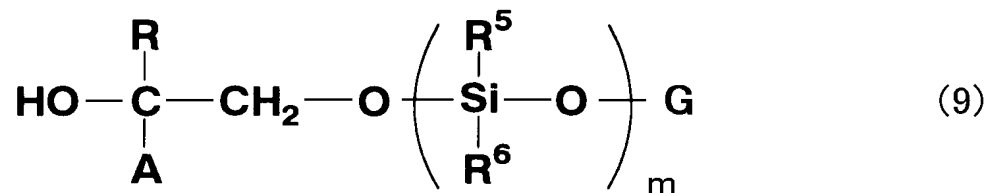


(式中、AおよびRは前記式(1)で定義したとおりであり、nは1以上の整数を表す。)

[6] 前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式(9)で表される化合物であることを特徴と

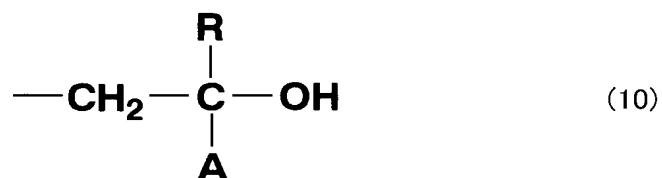
する請求項5に記載の重合体。

[化7]



(式中、AおよびRは前記一般式(1)で定義したとおりであり、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基、アール基を表し、nは1〜3,000の数を表し、Gは水素原子、炭素数1〜5のアルキル基、アルカリ金属または下記一般式(10)で表される基を表す。)

[化8]

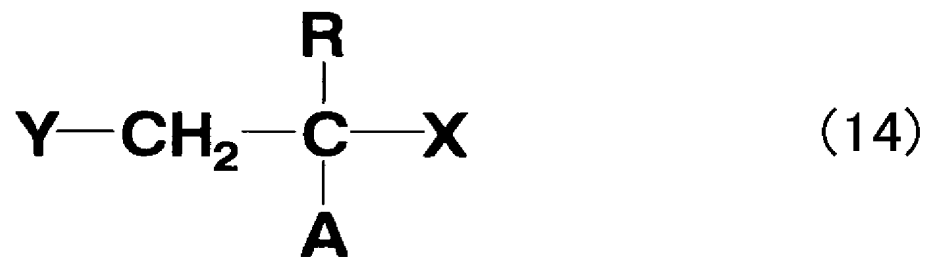


(式中、AおよびRは上記(1)で定義したとおりである。)

[7] 下記一般式(14)で表される重合体であることを特徴とする請求項1に記載の重合体(III)

。

[化9]



(式中、AおよびRは、前記一般式(1)で定義したとおりであり、X、Yは、一方が水酸

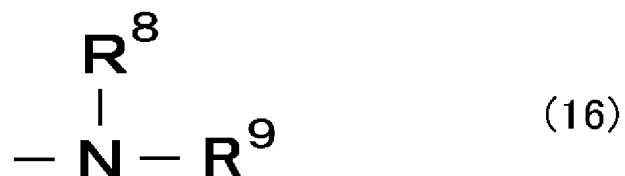
基、ポリアルキレングリコール基またはアシルオキシ基を表し、他方は下記一般式(15)、一般式(16)および一般式(17)のいずれかで示される基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基またはアミド基を表し、XとYは互いに結合して5員環を形成していてもよい。)

[化10]



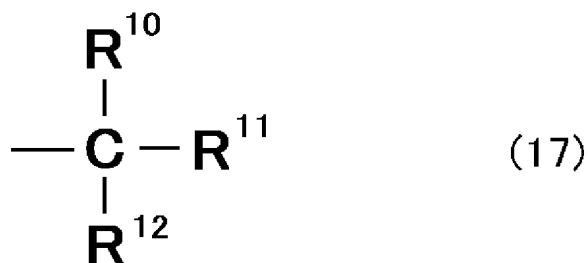
(式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 $R^7$ は水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す。)

[化11]



(式中、 $R^8$ 、 $R^9$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す。)

[化12]



(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、シアノ



基、カルボキシル基、エステル基、アミド基を表す。)

- [8] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体含有してなる組成物。
- [9] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体とアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、相溶化剤及び請求項2に記載の重合体以外的高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種含有してなる樹脂組成物。
- [10] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体と他の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物。
- [11] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体と他の熱可塑性樹脂とさらにアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の塩、界面活性剤、相溶化剤及び請求項2に記載の重合体以外的高分子帯電防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種含有してなる樹脂組成物。
- [12] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体含有してなる帯電防止剤。
- [13] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体含有してなる接着剤。
- [14] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体含有してなる塗装用組成物。
- [15] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体含有してなる組成物を成形してなる成形物品。
- [16] 請求項1〜7のいずれかに記載の重合体含有してなる組成物を成形してなる成形体に塗装又は印刷を施してなる成形物品。
- [17] 請求項1〜7に記載の重合体を含む化粧料。
- [18] 請求項1〜7に記載の重合体を含むトナー用離型剤。
- [19] 請求項1〜7に記載の重合体を含む顔料分散剤。
- [20] 請求項1〜7に記載の重合体を含む塩化ビニル樹脂用滑剤。
- [21] 請求項1〜7に記載の重合体を含むエマルション組成物。
- [22] 請求項1〜7に記載の重合体を含む酸素補足性組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000701

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G81/02, C08G65/26, C08G77/04, C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G81/02, C08G65/26, C08G77/04, C08G18/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-006003 A (Kaneka Corp.), 12 January, 1988 (12.01.88), Claims; page 8, lower right column, line 6 to page 9, upper right column, line 7; page 9, lower right column, lines 2 to 5 & EP 252372 A1 Page 15, lines 29 to 47; page 16, lines 5 to 7 & AU 8774639 A & CA 1274647 A & DE 3772471 G & US 4904732 A	1,8-11,13-16 2-7,12,17-22
X A	JP 10-036480 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; page 3, Par. No. [0014]; page 4, Par. Nos. [0029] to [0030] (Family: none)	1,2,7,8-11, 13-16,19-21 3-6,12,17, 18,22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 March, 2005 (07.03.05)Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-292602 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; page 4, Par. No. [0022]; page 5, Par. No. [0032] (Family: none)	1-4, 7-11, 16 5, 6, 12-14, 17-22
X A	JP 2003-292741 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; page 3, Par. No. [0010]; page 4, Par. No. [0016]; page 5, Par. No. [0025] (Family: none)	1-4, 7-11, 16 5, 6, 12-14, 17-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000701

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the polymer of claim 1 is not a novel substance, the constitution of the polymer is not considered to be a technical feature that defines a contribution which each of the claimed inventions makes over the prior art. Thus, this application includes inventions relating to four kinds of polymers of claim 1, claims 2-4, claims 5, 6, and claim 7. Further, it cannot be said that the components of compositions of claims 8-11 and the fields of application of claims 12-22 are matters recognized by a person skilled in the art at the time of filing as being closely related to the polymers of claims 1-7. Therefore, the resin compositions of claims 8-11 and groups of inventions of claims 12, (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000701

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 are not considered as having in common special technical features as provided for in PCT Rule 13.2. In consideration of the dependence on claim 1, it is considered that this application includes at least 13 inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C08G81/02 C08G65/26 C08G77/04 C08G18/62			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C08G81/02 C08G65/26 C08G77/04 C08G18/62			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X  A	J P 63-006003 A (鐘淵化学工業株式会社) 1988. 01. 12, 特許請求の範囲, 第8頁右下欄第6行-第9頁右上欄 第7行, 第9頁右下欄第2-5行&EP 252372 A1, 第1 5頁第29-47行, 第16頁第5-7行&AU 8774639 A&CA 1274647 A&DE 3772471 G&US 4 904732 A	1, 8-11, 13-16 2-7, 12, 17-22	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 07. 03. 2005		国際調査報告の発送日 22. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3456	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 10-036480 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲, 第3頁【0014】, 第 4頁【0029】-【0030】 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8-11, 13-16, 19-21 3-6, 12, 17, 18, 22
X A	J P 2003-292602 A (新日本石油化学株式会社) 20 03. 10. 15, 特許請求の範囲, 第4頁【0022】, 第5頁 【0032】 (ファミリーなし)	1-4, 7-11, 16 5, 6, 12-14, 17-22
X A	J P 2003-292741 A (新日本石油化学株式会社) 20 03. 10. 15, 特許請求の範囲, 第3頁【0010】, 第4頁 【0016】, 第5頁【0025】 (ファミリーなし)	1-4, 7-11, 16 5, 6, 12-14, 17-22

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の重合体は新規物質ではないので、この重合体の構成を各発明が先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。よって、本出願は請求項1、請求項2-4、請求項5、6、及び請求項7の4種の重合体に関する発明を含むものと認められる。また、請求項8-11の組成物の成分や、請求項12-22の各用途分野が、本出願時において請求項1-7の重合体と密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項であるとは言えないから、請求項8-11の樹脂組成物及び請求項12、13、14、15-16、17、18、19、20、21、22の各発明群も、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にあるものとは認められない。よって、請求項1との従属関係を勘案すると、本出願は少なくとも13の発明を含むものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。